Empa
Materials Science and Technology

Modellierung atmosphärischer Reaktionen von Aminen, Nitrosaminen und Nitraminen aus Anlagen zur CO_2-Abscheidung

Dübendorf, 07.07.2026

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abt. Luftreinhaltung und Chemikalien, CH-3003 Bern
Das Bundesamt für Umwelt ist dem Eidgenössischen Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK) angegliedert.

Auftragnehmerin: Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), Abteilung für Luftfremdstoffe/Umwelttechnik, CH-8600 Dübendorf

Autorin/Autoren: Corina Keller, Dominik Brunner, Lukas Emmenegger (Empa)

Begleitung BAFU: Daiana Leuenberger, Olivier May

Hinweis: Dieser Bericht wurde im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt sind allein die Autoren verantwortlich.

Bildlegende: Blick auf die KVA Klemetsrud in Oslo, in der eine CO_2-Abscheidungsanlage geplant ist. Foto: Stian Lysberg Solum/NTB.

Inhalt

Zusammenfassung 4
Résumé 7
Summary 10
1. Einleitung 13
2. Literaturstudie 14
2.1. Atmosphärische Gasphasenchemie 14
2.1.1. Amin-Oxidation 14
2.1.2. Nitramin- und Nitrosamin-Bildung 15
2.2. Atmosphärische Flüssigphasenchemie 16
2.2.1. Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase 16
2.2.2. Amin-Oxidation 17
2.3. Trockene und nasse Deposition 17
2.4. Emissionen 18
2.5. Schlussfolgerungen 19
3. Übersicht und Analyse bestehender Modellsysteme 20
3.1. Gauss'sche Fahnenmodelle 20
3.1.1. ADMS 20
3.2. Lagrange-Transportmodelle 21
3.2.1. GRAMM/GRAL 22
3.3. Chemie-Transportmodelle 24
3.3.1. WRF-EMEP und WRF-Chem 25
3.4. Zusammenfassung 26
4. Empfehlungen 28
4.1. Mindestanforderungen an das Modell 28
4.2. Empfehlung eines geeigneten Modellansatzes 29
4.2.1. Ausdehnung des Modellgebiets 30
4.2.2. Erforderliche Parameter für GRAMM/GRAL-Simulationen 30
Literatur 33

Zusammenfassung

Dieser Bericht untersucht die atmosphärischen Prozesse sowie deren Modellierung im Zusammenhang mit der Abscheidung von CO_2 (Post-Combustion Carbon Capture, PCC) mittels Amin-Lösungen aus Rauchgasen von Verbrennungsanlagen, mit besonderem Fokus auf die Bildung potenziell krebserzeugender Nitrosamine und Nitramine. Hintergrund ist die Notwendigkeit, für Bewilligungsverfahren belastbare und gleichzeitig praktikable Modellierungsansätze zur Abschätzung der Umweltbelastung bereitzustellen.

Im ersten Teil des Berichts wird eine umfassende Literaturstudie durchgeführt, die den aktuellen Wissensstand zu Emissionen, Ausbreitung und chemischer Umwandlung von Aminen in der Atmosphäre zusammenfasst. Zentrale Bedeutung kommt dabei der atmosphärischen Gasphasenchemie zu. Amine werden tagsüber vor allem durch Reaktionen mit Hydroxylradikalen ($HO\cdot$) oxidiert, während nachts die Oxidation durch das NO_3-Radikal dominiert. Abhängig vom Reaktionsweg können bei beiden Prozessen Aminoradikale entstehen, die in weiterer Folge mit Stickoxiden (NO_x) reagieren und Nitrosamine, Nitramine oder Imine bilden. Die Menge der gebildeten krebserzeugenden Stoffe wird durch mehrere Faktoren bestimmt, darunter die Konzentrationen von Oxidationsmitteln und NO_x, Reaktionsgeschwindigkeiten sowie sogenannte Branching Ratios der initialen Oxidation.

Die flüssige Phase der Atmosphäre (Wolken, Nebel, Aerosole) wirkt hingegen überwiegend als Senke für Amine. Aufgrund ihrer hohen Wasserlöslichkeit gehen diese leicht in die flüssige Phase über. In der wässrigen Phase ist die Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen jedoch sehr langsam und im Vergleich zur Bildung in der Gasphase von untergeordneter Bedeutung. Für viele relevante Stoffe fehlen experimentelle Daten zur Gas-Flüssig-Partitionierung, sodass häufig auf Abschätzungen und Modellannahmen zurückgegriffen werden muss.

Sowohl Amine als auch Nitrosamine und Nitramine können nicht nur in gelöster Form (z.B. als Niederschlag) aus der Atmosphäre entfernt werden, sondern auch durch Ablagerung auf Oberflächen. Die Auswaschung durch Niederschlag wird als nasse Deposition bezeichnet, die Ablagerung auf Oberflächen als trockene Deposition. Mangels spezifischer Messdaten werden diese Prozesse in Modellen oft anhand von Analogien zu besser untersuchten Substanzen beschrieben, was zusätzliche Unsicherheiten mit sich bringt.

Neben der sekundären Bildung in der Atmosphäre können Nitramine und Nitrosamine, zusammen mit Aminen, auch direkt aus PCC-Anlagen emittiert werden. Messungen am gasbefeuerten Testcenter Mongstad mit dem Lösungsmittel Monoethanolamin (MEA) zeigten MEA-Emissionen im niedrigen bis zweistelligen ppb-Bereich, während Nitrosamine und Nitramine unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Im Kontrast dazu wies die CO_2-Abscheidungsanlage der KVA Amager Bakke MEA-Emissionen im mg/m^3-Bereich auf, also etwa drei Grössenordnungen höher als am TCM, während Nitramine sowie die meisten Nitrosamine auch dort unter der Nachweisgrenze lagen. Neben dem Anlagetyp werden die Emissionswerte auch stark von dem verwendeten Lösungsmittel, der jeweiligen Anlagentechnik sowie von den Nachweisgrenzen der eingesetzten Messgeräte beeinflusst.

Insgesamt zeigt die Literaturstudie, dass für eine realistische Modellierung der Umweltauswirkungen von PCC mit Amin-Lösungen insbesondere Gasphasenprozesse, Deposition sowie direkte Emissionen

berücksichtigt werden müssen, während die Flüssigphase primär als Senke wirkt. Gleichzeitig bestehen erhebliche Unsicherheiten aufgrund fehlender experimenteller Daten, was den Bedarf an geeigneten, transparenten Modellierungsansätzen unterstreicht.

Im zweiten Teil des Berichts werden verschiedene Modellansätze zur Simulation der Ausbreitung sowie der chemischen Umwandlung von Aminen und deren Reaktionsprodukten diskutiert. Im Zentrum steht dabei die Einordnung unterschiedlicher Modelltypen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, relevante physikalische und chemische Prozesse im Zusammenhang mit Emissionen aus PCC-Anlagen abzubilden. Betrachtet werden drei Modellklassen: Gauss'sche Fahnenmodelle, Lagrange-Transportmodelle und Chemie-Transportmodelle (CTMs).

Gauss'sche Fahnenmodelle basieren auf analytischen Lösungen unter der Annahme stationärer Bedingungen und zeichnen sich durch einen geringen Rechenaufwand aus. Ihre Anwendung ist jedoch auf einfache Strömungsverhältnisse beschränkt, da zeitlich variable Emissionen, meteorologische Veränderungen sowie komplexe Gelände- und Strömungsstrukturen nur eingeschränkt berücksichtigt werden können. Erweiterte Ansätze, wie Puff-Modelle, ermöglichen zumindest eine teilweise Abbildung nicht-stationärer Effekte.

Als Beispiel eines Gaussmodells dient ADMS, das bereits für die Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen eingesetzt wurde. Es berechnet Schadstoffkonzentrationen an definierten Rezeptoren unter stationären Bedingungen und erzeugt stündlich aufgelöste Ausbreitungsmuster. Im Kontext der Nitramin- und Nitrosamin-Modellierung wird ein Amin-Modul verwendet, das die Oxidation von Aminen durch OH-Radikale abbildet, sowie nachfolgende Reaktionsschritte zur Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen. Ergänzend kommt ein vereinfachtes NO_x-Chemieschema zum Einsatz. Die Oxidation durch NO_3-Radikale wird dabei nicht berücksichtigt. Die Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase wird modelliert, wobei die Flüssigphase als Senke wirkt. Trockene und nasse Deposition von Aminen wird in diesem Ansatz nicht berücksichtigt.

Lagrange-Transportmodelle beschreiben die Ausbreitung von Schadstoffen anhand der Bewegung von Luftpaketen ("Partikeln") in einem dreidimensionalen Windfeld. Dadurch können komplexe Topografien sowie zeitlich variable meteorologische Bedingungen berücksichtigt werden, allerdings geht dieser Ansatz mit einem erhöhten Rechenaufwand einher. Die Einbindung chemischer Prozesse ist möglich, erfordert jedoch zusätzliche Annahmen zur Beschreibung von Mischung und Hintergrundkonzentrationen.

Ein Beispiel für diese Modellklasse ist das gekoppelte System GRAMM/GRAL, das ebenfalls bereits zur Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen eingesetzt wurde. Es ermöglicht hochaufgelöste Ausbreitungsrechnungen (50 m) und liefert stündlich aufgelöste Konzentrationsfelder unter realitätsnahen meteorologischen Bedingungen. Im Kontext der Nitramin- und Nitrosamin-Modellierung wird die Amin-Chemie stark vereinfacht und im Wesentlichen auf die (HO·)-Oxidation reduziert. Die Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen wird konservativ über die Konzentration des Aminoradikals abgeschätzt. Reaktionen mit NO_3-Radikalen sowie Flüssigphasenprozesse werden nicht berücksichtigt. Die Deposition wird für Amine analog zu NH_3 durch trockene und nasse Prozesse parametrisiert.

Chemie-Transportmodelle lösen physikalische und chemische Prozesse konsistent auf einem dreidimensionalen Gitter und ermöglichen damit eine detaillierte und physikalisch fundierte Beschreibung atmosphärischer Prozesse. Aufgrund ihres hohen Rechenaufwands ist die räumliche Auflösung jedoch häufig begrenzt.

Als Vertreter dieser Modellklasse dienen die gekoppelten Systeme WRF-Chem und WRF-EMEP, die ebenfalls bereits zur Modellierung der atmosphärischen Umwandlung von Aminen aus PCC-Anlagen eingesetzt wurden. Die Simulationen erfolgen mit einer räumlichen Auflösung im Kilometerbereich und kurzen Zeitschritten (< 1 min). In diesem Kontext werden sowohl die Oxidation von Aminen durch OH- als auch durch NO_3-Radikale berücksichtigt. Die Bildung von Folgeprodukten kann über vereinfachte oder detaillierte Chemieschemata beschrieben werden. Zudem wird die Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase explizit berücksichtigt, wobei die Flüssigphase als Senke wirkt. Ergänzend werden trockene und nasse Deposition sowie umfassende Hintergrundchemie in die Simulation integriert.

Insgesamt unterscheiden sich die betrachteten Modellklassen wesentlich in Bezug auf Rechenzeit, physikalische Detailtiefe, räumliche und zeitliche Auflösung sowie die Abbildung chemischer Prozesse. Der Vergleich der Modellannahmen, Limitationen und Unsicherheiten bildet die Grundlage für die Auswahl geeigneter Modellansätze im Kontext der Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen bei Emissionen aus PCC-Anlagen mit Amin-Lösungen. Daraus geht hervor, dass zum aktuellen Zeitpunkt GRAMM/GRAL für Ausbreitung und Chemie von Aminen die am besten geeignete Grundlage darstellt. Das GRAL-Modell ermöglicht aufgrund seines Lagrange'schen Ansatzes eine hochaufgelöste Simulation der Schadstoffausbreitung. In Kombination mit dem durch GRAMM erzeugten Windfeldkatalog kann eine realitätsnahe Ausbreitung unter variablen meteorologischen Bedingungen und in komplexem Gelände modelliert werden.

Résumé

Ce rapport examine les processus atmosphériques ainsi que leur modélisation en lien avec la captage du CO_2 (Post-Combustion Carbon Capture, PCC) à l'aide de solutions d'amines à partir des gaz de combustion d'installations thermiques, avec un accent particulier sur la formation de nitrosamines et de nitramines potentiellement cancérogènes. Le contexte est la nécessité de fournir, pour les procédures d'autorisation, des approches de modélisation à la fois fiables et applicables afin d'estimer l'impact environnemental.

Dans la première partie du rapport, une étude bibliographique approfondie est réalisée afin de synthétiser l'état actuel des connaissances sur les émissions, la dispersion et la transformation chimique des amines dans l'atmosphère. La chimie atmosphérique en phase gazeuse revêt ici une importance capitale. Les amines sont oxydées pendant la journée principalement par des réactions avec les radicaux hydroxyles (HO·), tandis que la nuit, l'oxydation est dominée par le radical NO_3. Selon la voie réactionnelle, ces processus peuvent conduire à la formation de radicaux aminés qui réagissent ensuite avec les oxydes d'azote (NOx) pour former des nitrosamines, des nitramines ou des imines. La quantité de substances cancérogènes formées dépend de plusieurs facteurs, notamment les concentrations d'agents oxydants et de NOx, les vitesses de réaction ainsi que les rapports de branchement (« branching ratios ») de l'oxydation initiale.

La phase liquide de l'atmosphère (nuages, brouillard, aérosols) agit en revanche principalement comme un puits pour les amines. En raison de leur forte solubilité dans l'eau, celles-ci passent facilement dans la phase aqueuse. Dans cette phase aqueuse, la formation de nitrosamines et de nitramines est toutefois très lente et de moindre importance par rapport à leur formation en phase gazeuse. Pour de nombreuses substances pertinentes, des données expérimentales sur la partition gaz-liquide font défaut, ce qui oblige souvent à recourir à des estimations et à des hypothèses de modélisation.

Les amines ainsi que les nitrosamines et nitramines peuvent être éliminées de l'atmosphère non seulement sous forme dissoute (par exemple sous forme de précipitations), mais également par dépôt sur des surfaces. L'élimination par les précipitations est appelée dépôt humide, tandis que le dépôt sur les surfaces est appelé dépôt sec. Faute de données de mesure spécifiques, ces processus sont souvent décrits dans les modèles par analogie avec des substances mieux étudiées, ce qui introduit des incertitudes supplémentaires.

Outre leur formation secondaire dans l'atmosphère, les nitramines et nitrosamines, ainsi que les amines, peuvent également être émises directement par les installations PCC. Des mesures effectuées au centre d'essais de Mongstad, alimenté au gaz et utilisant la monoéthanolamine (MEA) comme solvant, montrent des émissions de MEA dans une plage allant de faibles valeurs à quelques dizaines de ppb, tandis que les nitrosamines et nitramines restent en dessous de la limite de détection. En revanche, l'installation de capture de CO_2 de l'usine d'incinération Amager Bakke présente des émissions de MEA de l'ordre du mg/m^3, soit environ trois ordres de grandeur plus élevées qu'à Mongstad, alors que les nitramines ainsi que la plupart des nitrosamines y étaient également sous la limite de détection. Outre le type d'installation, les valeurs d'émission dépendent fortement du solvant

utilisé, de la technologie de l'installation ainsi que des limites de détection des instruments de mesure utilisés.

Dans l'ensemble, l'étude bibliographique montre que, pour une modélisation réaliste des impacts environnementaux d'une installation PCC utilisant des solutions d'amines, il est essentiel de prendre en compte les processus en phase gazeuse, le dépôt ainsi que les émissions directes, tandis que la phase liquide agit principalement comme un puits. Parallèlement, des incertitudes importantes subsistent en raison du manque de données expérimentales, ce qui souligne la nécessité d'approches de modélisation adaptées et transparentes.

Dans la deuxième partie du rapport, différentes approches de modélisation pour simuler la dispersion et la transformation chimique des amines et de leurs produits de réaction sont discutées. L'accent est mis sur la classification des différents types de modèles selon leur capacité à reproduire les processus physiques et chimiques pertinents liés aux émissions des installations PCC. Trois classes de modèles sont considérées : les modèles de panache gaussiens, les modèles de transport lagrangiens et les modèles de chimie-transport (CTM).

Les modèles de panache gaussiens reposent sur des solutions analytiques sous l'hypothèse de conditions stationnaires et se distinguent par un faible coût de calcul. Leur application est toutefois limitée à des conditions d'écoulement simples, car les émissions variables dans le temps, les changements météorologiques ainsi que les structures complexes de terrain et d'écoulement ne peuvent être pris en compte que de manière limitée. Des approches étendues, telles que les modèles de type « puff », permettent néanmoins de représenter partiellement des effets non stationnaires.

Le modèle ADMS qui a déjà été utilisé pour la modélisation des nitramines et des nitrosamines, sert d'exemple de modèle gaussien. Il calcule les concentrations de polluants au niveau de récepteurs définis sous conditions stationnaires et génère des schémas de dispersion à résolution horaire. Dans le contexte de la modélisation des nitramines et nitrosamines, un module amines est utilisé pour représenter l'oxydation des amines par les radicaux OH, ainsi que les étapes réactionnelles ultérieures conduisant à la formation de nitramines et nitrosamines. En complément, un schéma chimique simplifié des NOx est utilisé. L'oxydation par les radicaux NO_3 n'est pas prise en compte. La partition entre phases gazeuse et liquide est modélisée, la phase liquide agissant comme un puits. Les dépôts secs et humides des amines n'est pas considéré dans cette approche.

Les modèles de transport lagrangiens décrivent la dispersion des polluants à partir du mouvement de particules dans un champ de vent tridimensionnel. Ils permettent ainsi de prendre en compte des topographies complexes ainsi que des conditions météorologiques variables dans le temps, mais au prix d'un coût de calcul plus élevé. L'intégration de processus chimiques est possible, mais nécessite des hypothèses supplémentaires pour décrire le mélange et les concentrations de fond.

Le système couplé GRAMM/GRAL, qui a déjà été utilisé pour la modélisation des nitramines et des nitrosamines, est un exemple de cette classe de modèles. Il permet d'effectuer des calculs de dispersion à haute résolution (50 m) et fournit des champs de concentration à résolution horaire dans des conditions météorologiques proches de la réalité. Dans ce contexte, la chimie des amines est fortement simplifiée et essentiellement réduite à l'oxydation par les radicaux HO·. La formation de nitramines et nitrosamines est estimée de manière prudente à partir de la concentration du radical

amine. Les réactions avec les radicaux NO_3 ainsi que les processus en phase liquide ne sont pas pris en compte. Le dépôt des amines est paramétré de manière analogue à celui du NH_3, par des processus secs et humides.

Les modèles de chimie-transport résolvent de manière cohérente les processus physiques et chimiques sur une grille tridimensionnelle, permettant ainsi une description détaillée et fondée sur les principes physiques des processus atmosphériques.. En raison de leur coût de calcul élevé, leur résolution spatiale est toutefois souvent limitée.

Les systèmes couplés WRF-Chem et WRF-EMEP sont présentés comme représentants de cette classe, également utilisés pour modéliser la transformation atmosphérique des amines issues d'installations PCC. Les simulations sont réalisées avec une résolution spatiale de l'ordre du kilomètre et des pas de temps courts (< 1 min). Dans ce cadre, l'oxydation des amines par les radicaux OH et NO_3 est prise en compte. La formation de produits secondaires peut être décrite à l'aide de schémas chimiques simplifiés ou détaillés. La partition entre phases gazeuse et liquide est explicitement modélisée, la phase liquide agissant comme un puits. En outre, les dépôts secs et humides ainsi que la chimie de fond complète sont intégrés à la simulation.

Dans l'ensemble, les classes de modèles considérées présentent des différences notables en termes de temps de calcul, de niveau de détail physique, de résolution spatiale et temporelle, ainsi que de représentation des processus chimiques. La comparaison des hypothèses, des limitations et des incertitudes constitue la base pour la sélection d'approches de modélisation appropriées dans le contexte de la modélisation des nitramines et nitrosamines issues des émissions d'installations PCC utilisant des solutions d'amines. Il en ressort qu'à l'heure actuelle, GRAMM/GRAL constitue la base la plus appropriée pour l'étude de la dispersion et de la chimie des amines. Grâce à son approche lagrangienne, le modèle GRAL permet une simulation à haute résolution de la dispersion des polluants. En combinaison avec le catalogue de champs de vent généré par GRAMM, il est possible de modéliser une dispersion réaliste dans des conditions météorologiques variables et sur un terrain complexe.

Summary

This report examines atmospheric processes and their modeling in connection with the CO_2-capture from flue gases of combustion plants (Post-Combustion Carbon Capture, PCC) using amine-based solvents, with a particular focus on the formation of potentially carcinogenic nitrosamines and nitramines. This study is motivated by the need to provide robust yet practical modeling approaches for environmental impact assessments in permitting procedures.

In the first part of the report, a comprehensive literature review summarizes the current state of knowledge regarding emissions, dispersion, and chemical transformation of amines in the atmosphere. Atmospheric gas-phase chemistry plays a central role. During the daytime, amines are primarily oxidized through reactions with hydroxyl radicals (HO·), while at night oxidation is dominated by NO_3-radicals. Depending on the reaction pathway, both processes can generate amino radicals, which subsequently react with nitrogen oxides (NO_x) to form nitrosamines, nitramines, or imines. The amount of carcinogenic compounds formed is determined by several factors, including the concentrations of oxidants and NO_x, reaction rate constants, and the so-called branching ratios of the initial oxidation reactions.

The liquid phase of the atmosphere (clouds, fog, aerosols), by contrast, mainly acts as a sink for amines. Due to their high solubility, amines readily partition into the aqueous phase. In the aqueous phase, however, the formation of nitrosamines and nitramines is very slow and therefore of minor importance compared with gas-phase formation. For many relevant compounds, experimental data on gas-liquid partitioning are lacking, making it necessary to rely on estimates and modeling assumptions.

Amines, nitrosamines, and nitramines can be removed from the atmosphere not only in dissolved form (e.g., via precipitation) but also through deposition onto surfaces. Removal by precipitation is referred to as wet deposition, while deposition onto surfaces as dry deposition. Due to the lack of specific measurement data, these processes are often represented in models by analogy with better-studied substances, introducing additional uncertainties.

In addition to secondary formation in the atmosphere, nitramines and nitrosamines, together with amines, may also be emitted directly from PCC facilities. Measurements at the gas-fired Technology Centre Mongstad (TCM) using monoethanolamine (MEA) as the solvent showed MEA emissions in the low to double-digit ppb range, while nitrosamines and nitramines were below detection limits. In contrast, the CO_2 capture plant at the waste-to-energy facility Amager Bakke exhibited MEA emissions in the mg/m^3 range, approximately three orders of magnitude higher than at TCM, while nitramines and most nitrosamines also remained below detection limits there. Emission levels are influenced not only by plant type but also by the solvent used, the specific process technology, and the detection limits of the measurement instruments.

Overall, the literature review shows that realistic modeling of the environmental impacts of PCC with amine solvents must account for gas-phase chemistry, deposition processes, and direct emissions, whereas the liquid phase primarily acts as a sink. At the same time, significant uncertainties remain due to missing experimental data, highlighting the need for suitable and transparent modeling approaches.

In the second part of the report, various modeling approaches for simulating the dispersion and chemical transformation of amines and their reaction products are discussed. The focus is on evaluating different model types with respect to their ability to represent relevant physical and chemical processes associated with emissions from PCC facilities. Three classes of models are considered: Gaussian plume models, Lagrangian transport models, and Chemical Transport Models (CTMs).

Gaussian plume models are based on analytical solutions under the assumption of steady-state conditions and are characterized by low computational requirements. However, their application is limited to relatively simple flow conditions, since time-varying emissions, changing meteorological conditions, and complex terrain and flow structures can only be represented to a limited extent. Extended approaches, such as puff models, allow at least partial representation of non-steady-state effects.

As an example of a Gaussian model, ADMS is discussed, which has already been used for modeling nitramines and nitrosamines. It calculates pollutant concentrations at defined receptor locations under steady-state conditions and produces hourly resolved dispersion patterns. In the context of nitramine and nitrosamine modeling, an amine module is used that represents amine oxidation by OH-radicals and subsequent reaction steps leading to nitramine and nitrosamine formation. A simplified NO_x chemistry scheme is also included. Oxidation by NO_3-radicals is not considered. Gas-liquid partitioning is modeled, with the liquid phase acting as a sink. Dry and wet deposition of amines are not included in this approach.

Lagrangian transport models describe pollutant dispersion through the movement of particles within a three-dimensional wind field. This allows complex topography and time-varying meteorological conditions to be considered, although at the cost of increased computational effort. Chemical processes can be incorporated but require additional assumptions regarding mixing and background concentrations.

An example of this model class is the coupled GRAMM/GRAL system, which has also been applied to nitramine and nitrosamine modeling. It enables high-resolution dispersion simulations (50 m resolution) and produces hourly concentration fields under realistic meteorological conditions. In this context, amine chemistry is strongly simplified and essentially limited to OH-radical oxidation. The formation of nitramines and nitrosamines is conservatively estimated based on amino radical concentrations. Reactions involving NO_3-radicals and liquid-phase processes are not considered. Wet and dry deposition of amines is parameterized analogously to NH_3.

Chemical Transport Models (CTMs) solve physical and chemical processes consistently on a three-dimensional grid, enabling a detailed and physically based description of atmospheric processes. However, due to their high computational demands, spatial resolution is often limited.

Representative examples of this model class are the coupled WRF-Chem and WRF-EMEP systems, which have also been used to model the atmospheric transformation of amines emitted from PCC facilities. Simulations are conducted with spatial resolutions on the kilometer scale and short time steps (< 1 minute). Both OH-radical and NO_3-radical oxidation of amines are considered. The formation of reaction products can be represented using either simplified or detailed chemical

mechanisms. Gas-liquid partitioning is explicitly included, with the liquid phase acting as a sink. In addition, dry and wet deposition processes and comprehensive background atmospheric chemistry are incorporated into the simulations.

Overall, the model classes considered differ substantially in terms of computational requirements, physical detail, spatial and temporal resolution, and representation of chemical processes. Comparing their assumptions, limitations, and uncertainties provides the basis for selecting appropriate modeling approaches for nitramine and nitrosamine assessments related to emissions from PCC facilities using amine solvents. This indicates that, at this time, GRAMM/GRAL represents the most suitable framework for modeling the dispersion and chemistry of amines. Due to its Lagrangian approach, the GRAL model enables high-resolution simulation of pollutant dispersion. In combination with the wind field catalog generated by GRAMM, realistic dispersion can be modeled under variable meteorological conditions and in complex terrain.

1. Einleitung

Die aktuell wirtschaftlichste und am weitesten entwickelte Methode zur Abscheidung von CO_2 in Kehrrichtverbrennungsanlagen ist die Absorption mit Amin-Lösungen. Diese Technologie wird im Folgenden als Amin-Abscheidung bei Post-Combustion Carbon Capture (PCC) oder kurz Amin-PCC bezeichnet.

Amine sind organische Verbindungen, welche sich von Ammoniak ableiten. Beim Einsatz von Amin-Lösungen im Rahmen der CO_2-Abscheidung können Nebenprodukte entstehen, die aus ökologischer und gesundheitlicher Sicht von Relevanz sind. Hierzu zählen insbesondere Nitramine und Nitrosamine. Einige Vertreter dieser beiden Stoffgruppen werden als krebserregend eingestuft, weshalb ihre Bildung und Freisetzung sorgfältig überwacht werden muss.

Nitramine und Nitrosamine können sowohl durch direkte Emission als auch durch sekundäre Bildung in der Atmosphäre zu einer Belastung der Umwelt beitragen. Direkte Emissionen entstehen durch die Reaktion der Amin-Lösung mit Stickoxiden (NO_x) im Abgas. Sekundäre Bildung entsteht nach Austritt der Abgase aus dem Kamin durch photochemische Reaktionen.

Emissionen aus stationären Anlagen sind in der Luftreinhalte-Verordnung (LRV, SR 814.318.142.1) reguliert, die unter anderem allgemeine Emissionsgrenzwerte sowie ergänzende und abweichende Vorschriften für bestimmte Anlagetypen definiert. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) erarbeitet Vollzugshilfen, um die allgemeinen Vorschriften zu konkretisieren und den Vollzug zu vereinheitlichen. Die Genehmigung einer Anlage sowie der Vollzug der Bestimmungen im Betrieb der Anlage liegen bei der zuständigen Behörde, das heisst bei den Kantonen oder Gemeinden, abhängig vom Typ der Anlage.

Für die Bewilligung ist ein Nachweis notwendig, zum Beispiel dass die Umweltbelastung keine kritischen Werte (bei krebserregenden Substanzen wird eine Risikogrenze festgelegt) überschreitet. Um die Umweltbelastung einer stationären Anlage abzuschätzen, werden in der Regel Dispersionsmodelle verwendet, die den atmosphärischen Transport und die Verdünnung der Abgase durch Mischung mit der Umgebungsluft simulieren. Bei der Amin-PCC wird eine solche Abschätzung dadurch erschwert, dass Nitrosamine nicht nur direkt emittiert, sondern auch sekundär durch chemische Prozesse in der Abluft gebildet werden. Die Simulation komplexer chemischer Prozesse ist im Vergleich zu einer Dispersionssimulation jedoch sehr anspruchsvoll und rechenintensiv.

Zur Unterstützung eines einheitlichen Vollzugs bei der Beurteilung der Umweltauswirkungen individueller Anlagen und zur Vorgabe einheitlicher Kriterien zwecks vergleichbarer Modellierungen hat das BAFU die Empa gebeten, eine Beurteilung bestehender Modell-Verfahren vorzunehmen. Dazu müssen die für die resultierende Umweltbelastung relevanten Prozesse identifiziert und beurteilt werden. Darauf abstützend sollen Empfehlungen zur Beurteilung für die Behörden und zu den Anforderungen an die Modellierung für die Antragssteller erarbeitet werden.

Das Projekt wurde in drei Arbeitspakete gegliedert: 1) Literaturstudie, 2) Übersicht und Analyse bestehender Modellsysteme und 3) Empfehlungen eines geeigneten Modellansatzes.

2. Literaturstudie

In diesem ersten Teil des Projektes wurde eine Übersicht über den aktuellen Stand des Wissens bezüglich der Emission, Ausbreitung und chemischen Prozesse im Abgas von Industrieanlagen mit Amin-PCC erarbeitet. Es wurden sowohl wissenschaftliche Publikationen als auch technische Berichte berücksichtigt. Als Resultat dieser Literaturstudie wurde eine Übersicht über die relevanten chemischen und physikalischen Prozesse erstellt, sowie eine Bewertung ihrer Relevanz als Grundlage für die Analyse der Modellansätze in Arbeitspaket 2.

In den folgenden Abschnitten werden die Gas- und Flüssigphasenprozesse betrachtet, die die Umwandlung und Verteilung von Aminen sowie die Bildung krebserzeugender Nitrosamine und Nitramine in der Atmosphäre bestimmen.

2.1. Atmosphärische Gasphasenchemie

2.1.1. Amin-Oxidation

Der wichtigste Oxidationsweg in der Gasphase wird durch die Reaktion mit dem atmosphärischen Hydroxylradikal (OH-Radikal, HO·) initiiert (Nielsen et al., 2012). Der Ort der initialen H-Abspaltung bestimmt die Art der gebildeten Spezies und führt zu zwei getrennten Reaktionszweigen: Das OH-Radikal kann entweder (a) ein H-Atom am Stickstoff (N–H) oder (b) eines der H-Atome in den organischen Gruppen (R–H) abstrahieren. Das Verhältnis der Reaktionsraten zwischen beiden Reaktionswegen wird als "Branching ratio" bezeichnet und hängt von der Art des Amins, insbesondere von dessen organischen Substituenten, ab (Nielsen et al., 2012; Onel et al., 2015). Die Wasserstoffabspaltung an der N-H-Bindung führt zur Bildung eines Aminoradikals, das anschliessend mit NO und NO_2 reagieren und dabei Nitramine und Nitrosamine bilden kann (siehe Abschnitt 2.1.2). Die dafür notwendigen Stickoxide sind als Verbrennungsprodukte im Rauchgas und in der Umgebungsluft der Anlage vorhanden. Die Wasserstoffabspaltung von R-H-Bindungen führt hingegen zur Bildung von weniger kritischen Produkten wie Amiden, Aldehyden und Iminen (Nielsen et al., 2012).

Neben dem Hydroxylradikal existieren weitere relevante Oxidationsmittel in der Atmosphäre, darunter Ozon (O_3) sowie die Cl- und NO_3-Radikale. Auf Basis kinetischer Studien (Nicovich et al., 2015) wird erwartet, dass Reaktionen mit Cl-Radikalen nur in Regionen mit erhöhten Cl-Konzentrationen, beispielsweise in Küstennähe, eine bedeutende Senke für Amine darstellen. Reaktionen zwischen Aminen und Ozon sind im Allgemeinen langsam; für tertiäre Amine kann die Reaktion mit O_3 jedoch einen signifikanten Abbaupfad darstellen (Nielsen et al., 2012). Während OH-Radikale nur tagsüber in nennenswerten Konzentrationen vorkommen, wird das NO_3-Radikal tagsüber rasch photolysiert, kann jedoch nachts erhöhte Konzentrationen aufweisen. Auf Basis kinetischer Studien zu Methylaminen und Diethylamin (Nielsen et al., 2012) sowie einer modellgestützten Sensitivitätsanalyse für das Amin Monoethanolamin (MEA) (Karl et al., 2014a) wurde geschlossen, dass Reaktionen mit NO_3-Radikalen einen wichtigen nächtlichen Abbauweg für Amine darstellen können.

Als konkretes Beispiel für die zuvor beschriebenen oxidativen Abbauprozesse dient MEA. Die berechnete atmosphärische Lebensdauer zeigt einen schnellen Abbau durch die Reaktion mit OH-Radikalen (< 2 h), wodurch HO· das dominante Oxidationsmittel tagsüber ist, während die Reaktion mit dem NO_3-Radikal eine nächtliche Lebensdauer von 7-8 h ergibt und die wichtigste nächtliche Senke darstellt. Im Gegensatz dazu sind die Reaktionen mit O_3 (MEA-Lebensdauer von ~15 Tagen) und mit dem Cl-Radikal (MEA-Lebensdauer von ~3 Tagen) vergleichsweise langsam und unter typischen troposphärischen Bedingungen von untergeordneter Bedeutung (Karl et al., 2015).

2.1.2. Nitramin- und Nitrosamin-Bildung

Die Bildung von Nitraminen, Nitrosaminen und Iminen infolge der atmosphärischen Oxidation von Aminen ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Die initiale Oxidation des Amins stellt dabei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar (Nielsen et al., 2012). Die Reaktionsrate k_{1a} beschreibt die Bildung des Aminoradikals. Diese Grösse kann jedoch nicht direkt experimentell bestimmt werden, sondern lediglich eine Gesamtkonstante (k_{1a} + k_{1b}), die zusätzlich die Wasserstoffabspaltung von organischen Resten umfasst. Zur Beschreibung der für die Bildung des Aminoradikals relevanten Reaktion muss somit die Gesamtkonstante mit dem Branching ratio (k_{1a} / (k_{1a} + k_{1b})) multipliziert werden. Als Beispiel kann hier die (HO·)-initiierte Oxidation von MEA herangezogen werden. Onel et al. (2015) bestimmten hierfür ein Branching ratio von 0.38 ± 0.06, wobei dieser Wert als obere Grenze für die Bildung des Aminoradikals zu interpretieren ist[1].

Die Reaktionsrate k_2 beschreibt die anschliessende Bildung von Nitrosaminen durch die Reaktion des Aminoradikals mit NO. Dabei ist anzumerken, dass primäre Amine in der Gasphase zwar Nitrosamine bilden, die Lebensdauer primärer Nitrosamine in der Gasphase jedoch sehr kurz ist (Nielsen et al., 2012; Tang et al., 2012). Ein wichtiger Verlustprozess für alle Nitrosamine ist die Photolyse, die durch die Photolyserate j_1 beschrieben wird und unter geeigneten atmosphärischen Bedingungen zu einer charakteristischen Lebensdauer von weniger als einer Stunde führen kann (Nielsen et al., 2012). Durch diesen photolytischen Abbau entsteht erneut ein Aminoradikal, das anschliessend mit NO_2 unter Bildung von Iminen und Nitraminen reagieren kann oder mit NO zur erneuten Bildung von Nitrosaminen beiträgt. Die Bildung von Iminen und Nitraminen gewinnt mit zunehmender Distanz von der emittierenden Anlage an Bedeutung, da NO nur in Austrittsnähe dominiert, während mit zunehmender Distanz das NO_2 überwiegt.

Die Reaktionsrate k_3 beschreibt die Reaktion des Aminoradikals mit NO_2 unter Bildung von Nitraminen. Die Reaktionsraten k_4 und k_5 stehen für die Bildung von Iminen aus der Reaktion des Aminoradikals mit NO_2 beziehungsweise O_2.

Zusammenfassend wird die während der atmosphärischen Oxidation gebildete Menge an Nitrosaminen und Nitraminen massgeblich durch mehrere Faktoren bestimmt: die lokalen Konzentrationen an Oxidationsmitteln und NO_x, dem Reaktionskoeffizienten der initialen

[1] MEA hat vier potenzielle Stellen für die H-Abstraktion durch das Hydroxylradikal. Onel et al. (2015) haben gezeigt, dass die H-Abstraktion aus der α-CH_2-Gruppe ($r_{\alpha C\text{-}H}$) das Branching ratio dominiert. Daraus ergibt sich das maximale Branching ratio für die (N-H)-Abstraktion als $r_{N\text{-}H}$ = 1- $r_{\alpha C\text{-}H}$ = 0.38 und stellt eine Obergrenze für die Bildung krebserregender Verbindungen dar.

Wasserstoffabspaltungsreaktion, dem Branching ratio der initialen Reaktion, sowie der Aufteilung der nachfolgenden Reaktionen des Aminoradikals mit NO, NO_2 und O_2. Entsprechende Reaktionsraten sind in der Literatur zu finden; für MEA wurden diese beispielsweise in Hazell-Marshall and Nielsen (2023) zusammengetragen (siehe auch Tabelle 1).

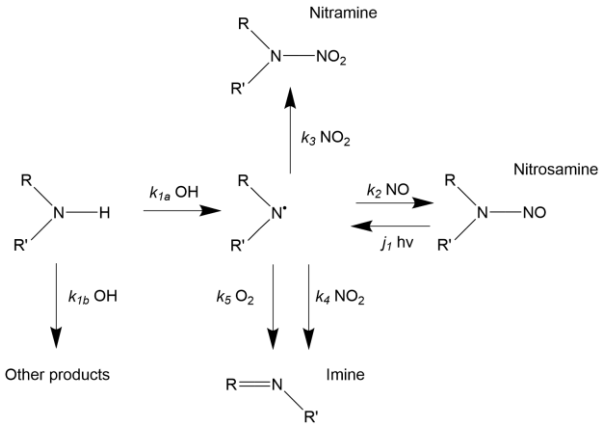

Abbildung 1: Schema für atmosphärische Photooxidation von Aminen nach Nielsen et al. (2012).

2.2. Atmosphärische Flüssigphasenchemie

Die flüssige Phase der Atmosphäre umfasst Wolkentröpfchen, Nebel, Regen sowie wasserhaltige Aerosolpartikel. Aufgrund der hohen Löslichkeit von Aminen ist ihre Verteilung zwischen Gas- und Flüssigphase sowie die damit verbundene Chemie der flüssigen Phase ein relevanter atmosphärischer Prozess.

2.2.1. Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase

Die Verteilung von Aminen, Nitraminen und Nitrosaminen zwischen Gas- und Flüssigphase wird durch kinetische und thermodynamische Parameter bestimmt. Kinetische Grössen wie der Aufnahmekoeffizient oder die Gasdiffusivität beschreiben die Geschwindigkeit des Phasenübergangs, während die Henry-Konstante das thermodynamische Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase charakterisiert. Für einfache Amine wurden hohe Aufnahmekoeffizienten experimentell bestimmt (Wang et al., 2010). Für Nitramine und Nitrosamine liegen bislang jedoch kaum kinetische Transferparameter vor, sodass ihre Phasenverteilung hauptsächlich anhand der Henry-Konstante abgeschätzt werden muss (Nielsen et al., 2012).

Für Amine sind zahlreiche experimentelle Henry-Konstanten in der Literatur verfügbar. Eine umfassende Zusammenstellung findet sich beispielsweise in Sander (2023) sowie in Ge et al. (2011). Ergänzend können Software-Tools wie HENRYWIN der amerikanischen Umweltbehörde EPA zur Abschätzung der Henry-Konstante herangezogen werden, sofern keine experimentellen Daten vorliegen.

Im Vergleich zu einfachen Alkylaminen weist MEA eine deutlich kleinere Henry-Konstante auf, die je nach Vergleichssubstanz um bis zu fünf Grössenordnungen niedriger ist (vgl. Table 13 in Nielsen et al.

(2012)). Dies bedeutet, dass MEA signifikant in der Flüssigphase angereichert ist[2]. Folglich ist die Gas-Flüssig-Partitionierung für MEA besonders bedeutend, um die atmosphärische Verteilung und Reaktivität akkurat zu beschreiben.

Für Nitrosamine sind experimentelle Henry-Konstanten deutlich seltener und mit grösseren Unsicherheiten behaftet; verfügbare Daten deuten jedoch darauf hin, dass ihre Henry-Konstanten im Allgemeinen etwa eine Grössenordnung kleiner sind als die der entsprechenden Amine, was einer höheren Wasserlöslichkeit entspricht (Nielsen et al., 2012). Für Nitramine liegen keine experimentellen Henry-Konstanten vor, sie werden jedoch voraussichtlich ähnliche Werte wie die entsprechenden Nitrosamine aufweisen (Nielsen et al., 2012).

2.2.2. Amin-Oxidation

Atmosphärische chemische Reaktionen gelöster Stoffe in der Flüssigphase werden im Allgemeinen durch die Oxidationsmittel $OH\cdot$, $NO_3\cdot$, $SO_4^-\cdot$ sowie O_3 initiiert. Da atmosphärische wässrige Partikel in der Regel sauer sind, liegen die meisten gelösten Amine dort überwiegend in protonierter Form vor. Studien zeigen, dass OH-Radikale an protonierten Aminogruppen keine Wasserstoffabstraktion durchführen. Der ($HO\cdot$)-induzierte Abbau protonierter Amine in der Flüssigphase unterscheidet sich daher deutlich von dem in der Gasphase, und führt nicht zur Bildung von Nitraminen oder Nitrosaminen (Nielsen et al., 2012).

Reaktionen von Aminen mit NO_3- und SO_4^--Radikalen in der flüssigen Phase sind deutlich langsamer als die entsprechenden OH-Reaktionen. Die Reaktion mit $NO_3\cdot$ kann jedoch insbesondere unter nächtlichen Bedingungen als zusätzliche Senke für Amine relevant sein und zur Bildung anderer Oxidationsprodukte führen. Reaktionen mit Ozon sind für neutrale Amine langsam und für protonierte Amine vernachlässigbar. Die Bildung von Nitrosaminen aus Aminen über Reaktionen mit Nitrit (NO_2^-) ist grundsätzlich möglich, ihre Kinetik und atmosphärische Bedeutung sind jedoch unsicher (Nielsen et al., 2012).

Zusammenfassend stellt die Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen aus Aminen in der Flüssigphase im Vergleich zur Gasphasenchemie keinen signifikanten Reaktionspfad dar. Vielmehr wirkt die wässrige Phase aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von Aminen überwiegend als Senke für atmosphärische Amine (Helgesen and Gjernes, 2016; Nielsen et al., 2012). Am Beispiel von MEA wurde in einer modellgestützten Sensitivitätsanalyse gezeigt, dass dessen Partitionierung in die wässrige Phase die photochemische Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen reduziert, da dadurch der für Reaktionen in der Gasphase verfügbare MEA-Anteil deutlich verringert wird (Karl et al., 2014a).

2.3. Trockene und nasse Deposition

Atmosphärische Deposition beschreibt den Transport von gasförmigen Stoffen oder Aerosolen aus der Luft auf die Erdoberfläche. Dabei wird zwischen trockener und nasser Deposition unterschieden. Bei der trockenen Deposition lagern sich Gase oder Aerosole direkt auf Oberflächen wie Böden, Wasser

[2] In Nielsen et al. (2012) wird die Henry-Konstante über $H = p/c$ definiert, wobei p der Partialdruck des Stoffes und c die Konzentration in Lösung ist.

oder Vegetation ab, während die nasse Deposition über Niederschlag erfolgt, der in Tröpfchen gelöste Stoffe aus der Atmosphäre entfernt.

Die Löslichkeit eines Stoffes beeinflusst sowohl die trockene als auch die nasse Deposition. Bei der trockenen Deposition kann dies beispielsweise über die Aufnahme in pflanzliche Stomata erfolgen, die unter anderem von der Löslichkeit der Gase abhängt. Höher lösliche Stoffe werden dabei leichter aufgenommen (Wesely, 1989). Bei der nassen Deposition werden in Tröpfchen gelöste Stoffe mit dem Niederschlag aus der Atmosphäre ausgewaschen.

Da Amine sowie Nitramine und Nitrosamine wasserlöslich sind, spielen beide Depositionswege eine wichtige Rolle für ihre Entfernung aus der Gasphase. Aufgrund fehlender experimenteller Daten für diese Stoffe wird in Modellstudien die Deposition häufig durch Analogien mit besser untersuchten Stoffen abgeschätzt. So wurde beispielsweise in Karl et al. (2014a) die trockene Deposition von Aminen über die Were für NH_3 modelliert, während die nasse Deposition anhand der HNO_3-Deposition abgeschätzt wurde.

2.4. Emissionen

Beim Betrieb von Amin-PCC-Anlagen können gasförmige sowie aerosolgebundene Emissionen von Aminen sowie deren Abbau- und Reaktionsprodukten auftreten. Die Bildung und Freisetzung dieser Verbindungen am Kamin wird von verschiedenen Faktoren beeinflusst, darunter die Abgasbeschaffenheit vor Eintritt in die Abscheidungsanlage, die chemische Zusammensetzung des Lösungsmittels, die Betriebsbedingungen der Abscheidungsanlage sowie nachgeschaltete Emissionsminderungsmassnahmen. Eine Übersicht über gemessene Emissionen aus verschiedenen Pilotanlagen findet sich beispielsweise in Tabelle 3 bei Rochelle (2024).

In CO_2-Abscheidungsanlagen entstehen durch Reaktionen zwischen dem Lösungsmittel und Bestandteilen des Rauchgases sowie durch thermische Zersetzung verschiedene Abbauprodukte. Bei Lösungsmitteln auf Basis primärer Amine wie MEA, die selbst keine stabilen Nitrosamine bilden, können Nitrosamine jedoch aus Abbauprodukten (z.B. sekundären Aminen) entstehen. Nitramine können direkt durch die Reaktion primärer Amine mit NO_2 im Rauchgas gebildet werden (Silva et al., 2013).

Untersuchungen am Technology Center Mongstad (TCM), einer gasbefeuerten Pilotanlage, verdeutlichen die Abhängigkeit der Emissionen vom eingesetzten Lösungsmittel. In den Studien von Morken et al. (Morken et al., 2014; Morken et al., 2017) zeigte sich, dass beim Einsatz des primären Amins MEA, MEA-Emissionen im niedrigen bis zweistelligen ppb-Bereich auftraten, während Nitramine und Nitrosamine unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Darüber hinaus wurden Emissionen weiterer Alkylamine, wie Methylamin oder Dimethylamin, erfasst, die ebenfalls im ppb-Bereich lagen.

Für ein alternatives Lösungsmittelsystem auf Basis von 2-Amino-2-methylpropanol (AMP) und Piperazin (PZ) wurden am TCM mittlere Emissionskonzentrationen des Amins AMP im dreistelligen ppb-Bereich gemessen, während die PZ-Emissionen im einstelligen ppb-Bereich lagen (Languille et al., 2021). Zudem konnte das Nitrosamin 1-Nitrosopiperazin im Rauchgas detektiert werden, wobei die gemessenen Emissionswerte deutlich unter 1 ppb lagen. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, dass für eine verlässliche Quantifizierung von Nitrosaminen weiterer Kalibrierungsbedarf besteht.

Auch beim Vergleich mit anderen CO_2-Abscheidungsanlagen zeigen sich deutliche Unterschiede in den Emissionen. Eine Studie von Jensen et al. (2025) für die MEA-basierte Anlage der KVA Amager Bakke zeigte MEA-Emissionen im mg/m^3-Bereich, also etwa drei Grössenordnungen höher als die am TCM gemessenen Werte. Nitramine wurden auch hier nicht nachgewiesen, und die meisten Nitrosamine lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund der Unterschiede in Anlagetyp, Betriebsbedingungen und Abgaszusammensetzung lässt sich jedoch nicht eindeutig bestimmen, welche Faktoren für die beobachteten Emissionsunterschiede ausschlaggebend sind.

2.5. Schlussfolgerungen

Für die Modellierung der atmosphärischen Umwandlung von Aminen aus PCC-Anlagen sind insbesondere Gasphasenprozesse entscheidend. Die (HO·)-induzierte Oxidation dominiert tagsüber, während NO_3-Radikale nachts den Abbau steuern. Dabei entstehen unter anderem die krebserzeugenden Nitrosamine und Nitramine. Tabelle 1 fasst als Beispiel die für die Gasphasenmodellierung von MEA benötigten Parameter zusammen.

Tabelle 1: Parameter für die Gasphasenchemie von MEA nach Hazell-Marshall and Nielsen (2023) und Branching ratio nach Onel et al. (2015). Die Einheiten der Reaktionsraten k_1 - k_5 (siehe Abschnitt 2.1.2 und Abbildung 2 für die entsprechenden chemischen Reaktionen) sind cm^3 mol^{-1} s^{-1}; das Branching ratio und das Verhältnis der Photolyseraten $j_1/j(NO_2)$ sind dimensionslos.

$k_1 = k_{1a} + k_{1b}$	k_2	k_3	$k_3 + k_4$	k_5	Branching ratio	$j_1/j(NO_2)$
7.6×10^{-11}	8.53×10^{-14}	3.18×10^{-13}	3.88×10^{-13}	1.24×10^{-19}	0.38 ± 0.06 (obere Grenze)	0.53

Die Flüssigphase wirkt vor allem als Senke für Amine: hoch wasserlösliche Stoffe gelangen in die Flüssigphase, wo die Reaktionen zur Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen keine signifikante Rolle spielen. Für Nitrosamine und Nitramine sind nur wenige experimentell bestimmte Daten zur Gas-Flüssig-Partitionierung verfügbar. Hier müssen Abschätzungsprogramme (z.B. mit HENRYWIN) herangezogen werden, was mit Unsicherheiten verbunden ist.

Aufgrund der hohen Löslichkeit spielen zudem trockene und nasse Deposition eine wichtige Rolle bei der Entfernung von Aminen, Nitrosaminen und Nitraminen aus der Atmosphäre. Da für diese Prozesse ebenfalls nur wenige experimentelle Daten existieren, werden häufig Analogien zu anderen Stoffen herangezogen.

Neben der atmosphärischen Bildung können Nitrosamine und Nitramine auch direkt aus PCC-Anlagen emittiert werden. Die Emissionskonzentrationen von Nitraminen, Nitrosaminen sowie von Aminen und weiteren Reaktionsprodukten hängen wesentlich vom Anlagentyp, dem Abgas, den Betriebsbedingungen, dem eingesetzten Lösungsmittel und der nachgeschalteten Emissionsminderung ab. Für die Modellierung müssen daher die vom Technologieanbieter bereitgestellten Daten herangezogen werden, in Abhängigkeit der geplanten Anlagenkonfiguration.

3. Übersicht und Analyse bestehender Modellsysteme

In diesem zweiten Teil des Projektberichts werden verschiedene Modellansätze diskutiert, die für die Simulation der Ausbreitung und Chemie von Nitraminen und Nitrosaminen in Frage kommen. Ein besonderes Augenmerk wird auf die Vor- und Nachteile der verschiedenen Ansätze gelegt. Die Modelltypen umfassen Gaussmodelle, die die Ausbreitung durch eine analytische Gleichung annähern, Lagrange'sche Dispersionsmodelle, die die Ausbreitung auf eine physikalisch solidere Basis stellen und die Ausbreitung auch in komplexen Strömungen und nicht-stationären Situationen wiedergeben können, sowie Chemie-Transportmodelle, die die physikalischen und chemischen Prozesse am konsistentesten abbilden, dafür rechenintensiv und durch ihre räumliche Auflösung begrenzt sind. In den folgenden Kapiteln werden die Modelltypen jeweils kurz eingeführt und ein konkretes Beispiel ihrer Anwendung für die Behandlung von Nitraminen und Nitrosaminen gezeigt.

3.1. Gauss'sche Fahnenmodelle

Gauss'sche Fahnenmodelle beschreiben die Ausbreitung von Schadstoffen unter der Annahme, dass die Schadstofffahne sowohl horizontal als auch vertikal einer Gauss-Verteilung (Normalverteilung) folgt und die atmosphärischen Bedingungen stationär sind. Die Gaussverteilung ist insofern eine geeignete Annahme, als sie die fundamentale Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung ist. Bei diesen Modellen wird davon ausgegangen, dass die Schadstoffe hauptsächlich durch Advektion (Transport entlang der Hauptwindrichtung) und turbulente Diffusion (Ausbreitung in einer Ebene senkrecht zur Windrichtung) verbreitet werden. Die Konzentration eines Schadstoffs an einem bestimmten Ort wird mithilfe einer analytischen Gleichung berechnet, welche Faktoren wie Emissionsrate, Windgeschwindigkeit, Entfernung zur Quelle und atmosphärische Stabilität berücksichtigt (Snoun et al., 2023).

Gaussmodelle zeichnen sich durch eine einfache Struktur und hohe Recheneffizienz aus. Weit verbreitete Vertreter dieser Modellklasse sind beispielsweise AERMOD (Cimorelli et al., 2005) und CALPUFF (Scire et al., 2000). Während AERMOD typischerweise für lokale bis regionale Entfernungen unter stationären Bedingungen eingesetzt wird, stellt CALPUFF eine hybride Lösung dar: Hier werden einzelne Gauss-Fahnen als diskrete „Puffs" simuliert, die in einem Strömungsfeld transportiert und überlagert werden. Dadurch lassen sich auch nicht-stationäre Bedingungen, wie wechselnde Windfelder und zeitlich variable Emissionen, abbilden.

Für die nachfolgende Betrachtung wird exemplarisch auf das Modell ADMS eingegangen, das bereits für die Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen eingesetzt wurde, und damit als praxisnahes Beispiel für die Anwendung von Gauss'schen Fahnenmodellen dient.

3.1.1. ADMS

Das Gaussmodell ADMS wurde von CERC (Cambridge Environmental Research Consultants) in Zusammenarbeit mit wissenschaftlichen Partnern entwickelt (Carruthers et al., 1994). Heute wird ADMS von CERC weiterentwickelt und kommerziell vertrieben. Es handelt sich um ein Ausbreitungsmodell, das die Konzentrationen von Schadstoffen nach ihrem Austritt aus einem Kamin an einzelnen Rezeptorpunkten unter der Annahme stationärer Bedingungen berechnet. ADMS (Version 6) verfügt

zudem über ein Amin-Modul, das die Umwandlung emittierter Amine in der Atmosphäre beschreibt (Price et al., 2024). Zusätzlich können direkt emittierte Nitrosamine und Nitramine modelliert werden.

Das Chemieschema in ADMS 6 entspricht weitgehend dem in Abbildung 1 dargestellten Reaktionsmechanismus. Das Schema ist so ausgelegt, dass ein breites Spektrum an Aminen modelliert werden kann unter Verwendung aminspezifischer, vom Benutzer definierter Parameter.

Die für das ADMS-Chemieschema erforderlichen atmosphärischen kinetischen Parameter umfassen: die initiale Reaktion des OH-Radikals mit dem Amin ($k_1 = k_{1a} + k_{1b}$); das "Branching ratio" dieser Reaktion; die Geschwindigkeitskonstanten für die nachfolgenden Reaktionen der Aminoradikale zur Bildung von Nitrosaminen, Nitraminen und anderen Produkten (k_2, k_3, k_4, k_5); sowie das Verhältnis der Photolyseraten j_1/j_{NO2}.

Für die Berechnung der Chemie in Verbindung mit der Dispersion verfolgt ADMS folgenden Ansatz: Zunächst werden auf einem internen Gitter die Konzentrationen des emittierten Stoffes, sowie das "Alter" (t_{age}) der Fahne berechnet. Anschliessend wird die Verdünnung rückgängig gemacht, bevor die chemischen Reaktionen über einen kleinen Zeitschritt δt berechnet werden. Danach erfolgt eine erneute Verdünnung, um die Ausbreitung der Fahne während δt zu berücksichtigen. Dieser Zyklus wird wiederholt, bis das Alter t_{age} erreicht ist.

In der kommerziell verfügbaren Version von ADMS erfolgt die Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen ausschliesslich durch Reaktionen mit OH-Radikalen (Aqmau, 2021; Price et al., 2024). Reaktionen von Aminen mit NO_3 in der Nacht werden nicht berücksichtigt, was insgesamt zu einer Unterschätzung der Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen führen kann, wobei deren Bildung durch die Reaktion mit OH tagsüber dominiert wird.

Das Amin-Modul von ADMS 6 modelliert zudem die Aufteilung von Aminen, Nitrosaminen und Nitraminen zwischen Gas- und flüssiger Phase. Die flüssige Phase wirkt dabei als Senke für die Gase. Flüssigphasenchemie wird nicht gerechnet, da die Amin-Chemie in der Atmosphäre überwiegend durch Gasphasenreaktionen dominiert wird (siehe Abschnitt 2.2). Die Partitionierung hängt von der Löslichkeit der Stoffe ab, die in ADMS durch eingelesene Henry-Konstanten quantifiziert wird.

Neben dem Amin-Modul verwendet ADMS auch ein NO_x-Chemieschema (Cerc, 2023), das parallel zum Amin-Schema arbeitet. Für das NO_x-Schema müssen einerseits die NO_x-Emissionen sowie das NO_2:NO-Verhältnis am Kamin angegeben werden, andererseits stündlich aufgelöste Hintergrundskonzentrationen von NO, NO_2 und O_3. Die OH-Radikalkonzentrationen werden dann auf Basis einer jährlichen Hintergrundkonzentration sowie unter Berücksichtigung stündlicher Strahlungsdaten und der vorhandenen Ozonkonzentration abgeschätzt. Wie in Price et al. (2024) gezeigt, ermöglicht das NO_x-Chemieschema die Berücksichtigung einer anfänglichen Verzögerung bei der Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen, die durch die O_3-Titration und die dadurch bedingten niedrigen OH-Konzentrationen innerhalb der Abgasfahne verursacht wird.

3.2. Lagrange-Transportmodelle

Lagrange'sche Dispersionsmodelle simulieren die Ausbreitung von Schadstoffen anhand der Bewegung einzelner Luftpartikel in einem dreidimensionalen Windfeld. Die Partikel bewegen sich durch Advektion sowie turbulente Bewegungen, nehmen Stoffe aus Quellen auf und geben sie an

Senken wieder ab. Aufgrund dieses Ansatzes eignen sich Lagrange-Modelle besonders für komplexe Topografien sowie räumlich inhomogene und zeitlich variable Wind- und Turbulenzfelder und ermöglichen damit die Abbildung realitätsnaher Verhältnisse.

Zusätzlich können chemische Umwandlungs- und Abbauprozesse berücksichtigt werden (Brunner, 2013). Die Umsetzung ist jedoch komplex, da die chemische Entwicklung eines Luftpakets stark von der Mischung mit der Umgebungsluft beeinflusst wird, insbesondere bei nichtlinearen Reaktionen. Deshalb muss auch eine Interaktion zwischen benachbarten Luftpaketen sowie mit der Hintergrundsluft berücksichtig werden. Im Lagrange'schen Chemiemodell STOCHEM (Collins et al., 1997) beispielsweise wird der Austausch zwischen Luftmassen durch Hinzufügen eines Terms simuliert, der die Annäherung an die Hintergrundkonzentrationen beschreibt, wobei der Hintergrund durch Mittelung der Konzentrationen aller Luftpakete innerhalb einer festgelegten Volumens ermittelt wird. Auf diese Weise lassen sich sowohl ortsabhängige Schadstoffkonzentrationen als auch deren zeitliche Entwicklung bestimmen.

Ein wesentlicher Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass Lagrange-Modelle im Prinzip eine beliebig hohe räumliche Auflösung besitzen: Die Dispersion kann direkt von einem Punkt aus simuliert werden, ohne dass die Konzentration unmittelbar über eine Gitterzelle gemittelt wird, wie dies beispielsweise bei Chemie-Transportmodellen der Fall ist (siehe Abschnitt 3.3). Lediglich die zugrunde liegenden Windfelder weisen eine begrenzte Auflösung auf.

Je nach Anwendungsfall kommen verschiedene Lagrange-Modelle zum Einsatz, die verschiedene räumliche Skalen abdecken. Weitverbreitet sind beispielsweise die Modelle AUSTAL (Langner and Klemm, 2011) und ARTM (Hanfland et al., 2024), die auf diagnostischen Windfeldern basieren und unter anderem die Strömung um Gebäude realitätsnah erfassen können. Solche Modelle werden typischerweise für Distanzen bis etwa 10 km eingesetzt.

AUSTAL wird vom deutschen Bundesumweltministerium als Ausbreitungsmodell für Umweltbewertungen und regulatorische Fragestellungen empfohlen. ARTM, das auf dem Programmsystem AUSTAL2000 aufbaut und speziell für die Ausbreitung radioaktiver Stoffe weiterentwickelt wurde, wird vor allem zur Simulation der Ausbreitung von Radionukliden im Umfeld von Kernkraftwerken genutzt wird.

Für grössere räumliche Skalen stehen Modelle wie HYSPLIT (Stein et al., 2015), FLEXPART (Stohl et al., 2005) und STILT (Lin et al., 2003) zur Verfügung. Diese Modelle verwenden meteorologische Eingabedaten aus numerischen Wettermodellen und eignen sich daher besonders für die Simulation von Ferntransport von Schadstoffen.

Das Modell GRAMM/GRAL positioniert sich zwischen diesen beiden Ansätzen. Es erlaubt sowohl detaillierte Untersuchungen im Nahbereich als auch die Betrachtung von Transportprozessen über grössere Distanzen. Im Folgenden wird GRAMM/GRAL im Kontext der Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen in der Abgasfahne einer KVA näher vorgestellt.

3.2.1. GRAMM/GRAL

Das GRAL-Modell (Graz Lagrangian Model) ist ein hochauflösendes Lagrange-Transportmodell, das an der Technischen Universität Graz entwickelt wurde (Oettl et al., 2024). Es wird in Kombination mit

dem mesoskaligen Windfeldmodell GRAMM (Graz Mesoscale Model) eingesetzt (Oettl, 2020). Mit GRAMM werden Windfelder für eine Vielzahl typischer meteorologischer Situationen simuliert, die sich hinsichtlich Windgeschwindigkeit, Windrichtung und Stabilitätsklasse unterscheiden. Diese vorab berechneten Situationen bilden einen sogenannten Windfeldkatalog. Die darin enthaltenen Windfelder werden anschliessend als Randbedingungen für das GRAL-Modell verwendet, das die Strömung auf viel höherer Auflösung unter Berücksichtigung von Gebäuden und anderen Hindernissen berechnet. Dieses Strömungsfeld wird anschliessend zur Simulation der Schadstoffausbreitung mit Hilfe eines Lagrange'schen Ansatzes ähnlich zu AUSTAL oder ARTM verwendet. Das GRAL-Modell kann in einem statischen oder einem transienten Modus betrieben werden. Im transienten Modus können stündliche Änderungen der Windgeschwindigkeit und -richtung, der Turbulenz sowie des Niederschlags in der Ausbreitungsrechnung berücksichtigt werden.

Für die Anwendung bei Schweizer Emittenten wurde das Ausbreitungsmodell GRAL an der TU Graz im Auftrag und in Zusammenarbeit mit der Stiftung ZAR um ein einfaches Chemieschema zur Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen erweitert (Uhrner, 2025a, b). Als Beispielstandort für die Entwicklung und Anwendung des Modells diente die geplante CO_2-Abscheidungsanlage der KVA Horgen. GRAL ist frei verfügbar; die von Uhrner beschriebenen Erweiterungen sind jedoch bislang nicht in der öffentlich zugänglichen Version enthalten. Eine weitere Anwendung des erweiterten Modells für einen Schweizer Standort wurde für die KVA Linth dokumentiert und ist online verfügbar (Uhrner, 2026).

Im Folgenden wird die in Uhrner (2025b) beschriebene Modellierung für die KVA Horgen zusammengefasst, wobei sowohl die Stärken als auch die Limitationen des Modells diskutiert werden.

Aufgrund des komplexen Geländes am Standort der KVA Horgen wurde die Modellierung mit einer hohen räumlichen Auflösung von 50 m über einem Gebiet von 28.1 km x 27 km durchgeführt. Die Windfeldbibliothek wurde mit dem Modell GRAMM erstellt. Auf dieser Grundlage wurden mit GRAL stündliche Ausbreitungsmuster für ein ganzes Jahr im transienten Modus berechnet.

Für die CO_2-Abscheidung wird das primäre Amin MEA (Monoethanolamin) verwendet. Um die Rechenzeit gering zu halten, wird die MEA-Gasphasenchemie im Modell vereinfacht dargestellt. Berücksichtigt wird ausschliesslich die OH-Oxidation des Amins (A) zu einem Aminoradikal (A·) über die H-Abstraktion am Stickstoff (N-H), beschrieben durch die Reaktionsrate k_{1a} (siehe Abbildung 1). Als Modellparameter werden das "Branching ratio" sowie die Gesamtreaktionskonstante $k_{OH} = k_{1a} + k_{1b}$ verwendet. Die OH-Konzentration entlang der Ausbreitung wird als konstant angenommen, was eine einfache Berechnung der Amin-Oxidation mittels analytischer Lösung durch einen exponentiellen Abbau ermöglicht.

Die nachfolgenden Umwandlungsreaktionen des gebildeten Aminoradikals (A·) zu Nitraminen, Nitrosaminen und Iminen werden im Modell nicht explizit berechnet. Stattdessen wird die Konzentration des Aminoradikals als konservative Abschätzung für die potenzielle Belastung durch Nitramine und Nitrosamine verwendet. Für MEA· kann eine Aufteilung des Aminoradikals in Nitramine, Nitrosamine und Imine näherungsweise als Funktion der NO_x-Konzentration in der Umgebungsluft sowie des NO_2:NO-Verhältnisses abgeschätzt werden (Nielsen and Wisthaler, 2025).

In diesem vereinfachten Ansatz werden mehrere weitere atmosphärische Prozesse nicht explizit berücksichtigt. Dazu gehört insbesondere die Oxidation des Amins durch das NO_3-Radikal, die vor allem nachts eine dominante Reaktion darstellen kann. Ebenfalls unberücksichtigt bleibt die Partitionierung zwischen Gas- und Flüssigphase. Da die flüssige Phase der Atmosphäre überwiegend als Senke für Amine wirkt, führt ihre Vernachlässigung, im Gegensatz zur Nichtberücksichtigung der NO_3-Reaktion, nicht zu einer Unterschätzung der Aminoradikalkonzentrationen.

Eine weitere wichtige Modellannahme betrifft die räumliche Verteilung der OH-Radikale. Die OH-Konzentration wird im Modell auf Basis von Literaturwerten und Globalstrahlungsmessungen als räumlich homogenes Feld angenommen. Diese Vereinfachung stellt eine wesentliche Limitation des Modells dar. In realen Abgasfahnen sind die OH-Konzentrationen insbesondere in unmittelbarer Nähe des Kamins sehr gering, sodass die Modellannahme dort tendenziell zu einer Überschätzung der Aminoradikalkonzentrationen führen kann. Gleichzeitig können Abgasfahnen ausgeprägte OH-Gradienten aufweisen, wobei an den Fahnenrändern erhöhte OH-Konzentrationen auftreten können (siehe Abbildung S. 15 in Krol et al. (2024)). In diesen Bereichen kann die Annahme eines homogenen OH-Feldes hingegen zu einer Unterschätzung der Reaktivität führen. Der resultierende Nettoeffekt dieser gegenläufigen Effekte auf die modellierten Aminoradikalkonzentrationen lässt sich daher nur schwer abschätzen.

Neben chemischen Umwandlungsprozessen können Amine im GRAL-Modell auch durch trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Da über die Deposition von Aminen bislang nur begrenzte Kenntnisse vorliegen, wurden für das basische Amin MEA die Depositionsparameter von Ammoniak (NH_3) verwendet, was mit zusätzlichen Unsicherheiten im Modell verbunden ist. Die Deposition für das Aminoradikal wird abgeschätzt, indem die berechneten Amin-Deposition mit dem Verhältnis [A·]/[A] multipliziert wird.

3.3. Chemie-Transportmodelle

Chemie-Transportmodelle (CTMs) unterteilen die Atmosphäre in ein dreidimensionales Gitter und berechnen für jedes Gitterfeld physikalische und chemische Prozesse wie Advektion, turbulente Diffusion, chemische Reaktionen, Emissionen und Deposition. Dabei werden Gleichungen zur Massenerhaltung und zu chemischen Umwandlungen numerisch gelöst. CTMs ermöglichen eine detaillierte Analyse atmosphärischer Prozesse, erfordern jedoch umfangreiche Eingabedaten und eine hohe Rechenleistung, insbesondere bei hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung.

Je nach Anwendungsbereich werden CTMs mit unterschiedlicher räumlicher Auflösung betrieben: Globale Simulationen verwenden typischerweise Gittergrössen von etwa 0.5°, während regionale Modellierungen eine feinere Auflösung von rund 0.1° oder kleiner einsetzen. Ein prominentes Beispiel für ein globales CTM ist GEOS-Chem (Bey et al., 2001), das von einem internationalen Konsortium unter der Leitung der Harvard University entwickelt wird und unter anderem von der NASA und der amerikanischen Umweltbehörde EPA unterstützt wird.

In Europa kommen im Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) verschiedene regionale Modelle zum Einsatz, darunter LOTOS-EUROS (entwickelt von KNMI und TNO) (Manders et al., 2017), CHIMERE (von INERIS) (Mailler et al., 2017) oder das EMEP-Modell (von MET Norway) (Simpson et al., 2012). Ein weiteres Beispiel für ein Chemie-Transportmodell ist ICON-ART (Hoshyaripour et al., 2025;

Rieger et al., 2015), das sowohl für globale als auch für regionale Simulationen genutzt werden kann und beispielsweise von MeteoSchweiz für die Pollenprognose eingesetzt wird. Darüber hinaus wird ICON-ART auch von der Empa für szenarienbasierte Prognosen der Luftqualität eingesetzt.

Im Folgenden wird auf zwei weitere CTMs, WRF-EMEP und WRF-Chem, eingegangen, welche im Kontext der Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen näher betrachtet werden.

3.3.1. WRF-EMEP und WRF-Chem

Das Chemie-Transportmodell WRF-EMEP koppelt das meteorologische Weather Research and Forecasting (WRF) Modell (Skamarock et al., 2008) mit der atmosphärischen Chemie des EMEP-Modells (Simpson et al., 2012). In Karl et al. (2014b) wurde dieses gekoppelte System eingesetzt, um die atmosphärische Oxidation von MEA aus einer hypothetischen PCC-Anlage in Mongstad (Norwegen) zu untersuchen und Unsicherheiten durch Variation einzelner Modellparameter zu quantifizieren.

In einer Folgestudie (Karl et al., 2015) wurde das WRF-Chem-Modell verwendet, das WRF mit einem online gekoppelten Chemiemodul integriert (Grell et al., 2005). Die Ergebnisse wurden bei identischer Modellkonfiguration mit WRF-EMEP verglichen, und Unterschiede zwischen einem vereinfachten und einem detaillierteren MEA-Chemieschema untersucht. Im Folgenden werden die Modellkonfiguration sowie einige Resultate aus der Modellierung in Karl et al. (2014b) und Karl et al. (2015) zusammengefasst.

Die Modellierung erfolgte mit einer Gitterauflösung von 2 km über einem 200 km x 200 km grossen Gebiet. Punktquellenemissionen von Monoethanolamin (MEA), Diethylamin (DEYA) und NO_x wurden auf die entsprechende 2 km x 2 km grosse Gitterzelle am Standort Mongstad verteilt. Für die Berechnung der Chemie wurde ein Zeitschritt von 12 Sekunden verwendet.

In Karl et al. (2014b) werden unter anderem folgende Prozesse berücksichtigt: Die vertikale Verteilung der Emissionen mittels eines Plume-Rise-Modells, die gasphasenchemische Umwandlung von Aminen sowie deren trockene und nasse Deposition. Der Oxidationsmechanismus der Amine folgt dem in Abbildung 1 dargestellten Schema. Der Pfad zur Nitrosamin-Bildung aus MEA wurde unterdrückt; stattdessen wird das Imin direkt durch Reaktion mit NO gebildet. Die trockene Deposition wurde analog zu NH_3 modelliert, während die nasse Deposition anhand der HNO_3-Deposition abgeschätzt wurde.

Eine Sensitivitätsanalyse untersuchte den Einfluss zentraler Parameter und Prozesse, insbesondere die Reaktionsrate von MEA mit OH, das Branching ratio, die Oxidation von MEA durch NO_3 sowie die Verteilung von Aminen, Nitrosaminen und Nitraminen zwischen Gas- und Flüssigphase.

Die Analyse zeigte, dass die jahresdurchschnittlichen bodennahen Konzentrationen von Nitrosaminen und Nitraminen im Untersuchungsgebiet stark von den Sensitivitätsszenarien abhängen. In der Basissimulation liegen Maximalwerte bei 3.7 pg/m^3. Die höchsten Maxima (6.5 pg/m^3) treten auf, wenn das Branching ratio erhöht wird, während eine schnellere MEA + OH-Reaktion die Gesamtmenge toxischer Produkte moderat auf maximal 4.2 pg/m^3 steigert. Die Berücksichtigung der MEA-Oxidation durch NO_3-Radikale erhöhte die Maximalkonzentration um etwa 50 %, wohingegen die Partitionierung

von MEA in die wässrige Phase diese deutlich um rund 60 % verringerte, da weniger MEA für die gasphasenchemische Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen verfügbar ist.

In Karl et al. (2015) wurde zusätzlich ein detaillierteres Chemieschema mit 17 Reaktionen und 17 Stoffen getestet. Dieses berücksichtigt unter anderem die explizite Bildung und Photolyse von Nitrosaminen sowie Reaktionen nach H-Abstraktion an der -CH_2 oder -CH_2OH-Gruppe. Der detaillierte Mechanismus führt zu einer deutlich veränderten Produktverteilung: Die MEA-Nitramin-Konzentrationen verringerten sich um etwa 50%, während sich die Imin-Konzentrationen ungefähr verdoppelten. Ursache sind vor allem unterschiedliche Parametrisierungen der Folgereaktionen nach H-Abstraktion am Stickstoff (NH). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das vereinfachte Chemieschema tendenziell höhere Konzentrationen toxisch relevanter Verbindungen liefert und somit eine konservative Abschätzung ermöglicht.

Zur Untersuchung des Einflusses von Umgebungs-NO_x auf die Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen wurde ein Modellauf ohne NO_x-Emissionen aus einer nahegelegenen Raffinerie durchgeführt. Maximale Nitramin-Konzentrationen (> 40 pg/m^3) traten nur bei NO_x-Mischungsverhältnissen oberhalb von etwa 2 ppb auf, was auf eine NO_x-Limitierung der Nitramin-Bildung hinweist. In unmittelbarer Nähe der Emissionsquelle stiegen jedoch sowohl Nitramin- und Nitrosamin-Konzentrationen in der Niedrig-NO_x-Simulation an, da die höhere OH-Verfügbarkeit die initiale Oxidation begünstigte.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die räumliche und zeitliche Variabilität von OH und NO_x die vorhergesagten Konzentrationen wesentlich beeinflusst und somit eine wichtige Rolle bei der Bewertung gesundheitlicher Auswirkungen von PCC-Anlagen spielt. Die verwendete Modellauflösung von 2 km ist jedoch für die Darstellung der Prozesse innerhalb der Abgasfahne unzureichend, sodass deutlich höher aufgelöste Modellansätze (z.B. Krol et al. (2024)) erforderlich sind.

3.4. Zusammenfassung

Die in diesem Bericht vorgestellten Modelle (ADMS, GRAMM/GRAL sowie WRF-EMEP/WRF-Chem) unterscheiden sich erheblich in Ansatz, räumlicher und zeitlicher Auflösung sowie Detailtiefe der Chemie. ADMS ist ein stationäres Gauss'sches Fahnenmodell mit Amin-Modul und OH-gesteuerter Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen sowie Gas-/Flüssigphase-Partitionierung. Das Lagrange-Transportmodell GRAMM/GRAL bietet hochauflösende, transiente Simulationen (50 m, stündlich) mit vereinfachter Amin-Oxidation, konservativer Abschätzung potenziell toxischer Produkte und Deposition. Das Chemie-Transportmodell WRF-EMEP/WRF-Chem ermöglicht grossräumige Simulationen mit vollständiger Gasphasenchemie, OH- und NO_3-Oxidation, Gas-/Flüssigphase-Partitionierung und Deposition, weist aber eine deutlich gröbere räumliche Auflösung von 2 km auf, wodurch Emissionen durch Mischung mit der Umgebungsluft bereits nach dem Austritt aus dem Kamin stark verdünnt werden.

Tabelle 2 fasst die in diesem Bericht beschriebenen Modelle zusammen und zeigt, welche der für die Modellierung von Nitraminen und Nitrosaminen relevanten Prozesse in den jeweiligen Modellen berücksichtigt werden. Diese Übersicht erleichtert den Vergleich der Modellannahmen, Limitationen und Unsicherheiten und dient als Grundlage für die Auswahl geeigneter Modellansätze.

Tabelle 2: Übersicht der in diesem Bericht betrachteten Ausbreitungs- und Chemie-Modelle mit Angaben zu räumlicher und zeitlicher Auflösung, Chemieschema sowie Berücksichtigung relevanter Prozesse für Nitramine und Nitrosamine.

Modellsystem	Auflösung	Chemie	Deposition	Referenzen
Gauss'sche Fahnenmodelle				
ADMS	Punktweise an Rezeptoren, stationär, stündliche Ausbreitungsmuster	Amin-Oxidation durch OH; Bildung von Nitrosaminen und Nitraminen gemäss Abbildung 1; NO_3-Oxidation nicht berücksichtigt; Partitionierung Gas/Flüssig berücksichtigt, Flüssigphase als Senke; Vereinfachtes NO_x-Chemieschema	Trockene und nasse Deposition von Aminen nicht berücksichtigt	(Price et al., 2024)
Lagrange-Transportmodelle				
GRAMM/GRAL	50 m, stündliche Ausbreitungsmuster	Vereinfachte Amin-Oxidation durch OH; Aminoradikal (A·) als Abschätzung für Nitramine/Nitrosamine; NO_3-Oxidation und Flüssigphase nicht berücksichtigt	Trockene und nasse Deposition von Amin (analog NH_3); A· über [A·]/[A] abgeschätzt	(Uhrner, 2025a)
Chemie-Transportmodelle				
WRF-Chem	2 km, Zeitschritt 12 s	Amin-Oxidation durch OH und optional NO_3; Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen gemäss Abbildung 1 oder über detailliertes Chemieschema möglich; Partitionierung Gas/Flüssig berücksichtigt, Flüssigphase als Senke; Volle atmosphärische Chemie	Trockene (analog NH_3) und nasse (analog HNO_3) Deposition	(Karl et al., 2015)

4. Empfehlungen

Aufbauend auf den Kapiteln 2 und 3 wird im Folgenden ein Katalog von Mindestanforderungen für die Vollzugsbehörden formuliert, den ein geeignetes Modell zu erfüllen hat. Zu den zentralen Kriterien zählen insbesondere ein angemessener Rechenaufwand, der eine regelmässige Anwendung im behördlichen Vollzug ermöglicht, die Verfügbarkeit des Modells, eine realitätsnahe Modellierung der Ausbreitungsprozesse insbesondere im näheren Umfeld der Anlage, sowie die Berücksichtigung relevanter chemischer und atmosphärischer Prozesse.

4.1. Mindestanforderungen an das Modell

Die Anforderungen werden wie folgt definiert: Die räumliche Auflösung des Modells sollte ausreichend hoch sein, um eine künstliche Verdünnung der Emissionen nach Austritt aus dem Kamin innerhalb zu grosser Gitterzellen zu vermeiden. Eine hohe Auflösung ist insbesondere für die Abbildung chemischer Prozesse in der Abgasfahne von Bedeutung. Weiter sollte die Ausbreitungsrechnung unter variablen meteorologischen Bedingungen sowie in komplexem Gelände realitätsnahe Ergebnisse liefern.

Hinsichtlich der chemischen Prozesse ist die Gasphasenchemie von zentraler Bedeutung. Dabei kommt der Oxidation von Aminen durch OH-Radikale, welche zur Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen führt, eine Schlüsselrolle zu. Die chemischen Umwandlungen können in einfacher Form, beispielsweise gemäss dem in Abbildung 1 dargestellten Reaktionsschema, implementiert werden. Ergänzend empfiehlt sich die Berücksichtigung der nächtlichen Oxidation durch NO_3-Radikale, da deren Vernachlässigung zu einer Unterschätzung der nächtlichen Aminoradikalbildung führt.

Darüber hinaus sind Gas-Flüssig-Partitionierung sowie die trockene und nasse Deposition grundsätzlich wünschenswert. Deren Fehlen sollte jedoch nicht zu einer Unterschätzung der Bildung toxischer Nitramine und Nitrosamine führen, da diese Prozesse als Senken für Amine wirken.

Die Anforderungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Rechenaufwand und Verfügbarkeit
    - Begrenzter Rechenaufwand für den regelmässigen Vollzug
    - Frei verfügbare oder kommerziell erhältliche Software zu angemessenen Kosten
- Räumliche Auflösung
    - Ausreichend hohe Gitterauflösung (≤ 50 m) zur Vermeidung künstlicher Verdünnung im Nahfeld der Quelle
        - Bei Lagrange'schen Modellen ist die Auflösung der antreibenden Windfelder weniger kritisch, da die Ausbreitung keiner numerischen Diffusion unterliegt. Quellen können punktgenau abgebildet werden.
- Ausbreitungsmodellierung
    - Anwendbar unter variablen meteorologischen Bedingungen
    - Geeignet für komplexes Gelände
- Chemische Prozesse
    - Gasphasenchemie als zentrales Element
    - Amin-Oxidation durch OH-Radikale (Modellierung gemäss Abbildung 1)
- Zusätzliche Prozesse (wünschenswert)

- Nächtliche Amin-Oxidation durch NO_3-Radikale
- Gas-Flüssig-Partitionierung
- Trockene und nasse Deposition

4.2. Empfehlung eines geeigneten Modellansatzes

Basierend auf dem Katalog an Mindestanforderungen stellt das Lagrange'sche Transportmodell GRAMM/GRAL eine geeignete Grundlage für die Modellierung der Ausbreitung und Chemie von Aminen dar. Das GRAL-Modell ermöglicht aufgrund seines Lagrange'schen Ansatzes eine hochaufgelöste Simulation der Schadstoffausbreitung. In Kombination mit dem durch GRAMM erzeugten Windfeldkatalog kann eine realitätsnahe Ausbreitung unter variablen meteorologischen Bedingungen und in komplexem Gelände modelliert werden.

Für die Anwendung im Kontext von CO_2-Abscheidungsanlagen wurde GRAL an der TU Graz im Auftrag von und in Zusammenarbeit mit der Stiftung ZAR um ein vereinfachtes Chemieschema erweitert, das die Oxidation von Aminen durch OH-Radikale berücksichtigt (siehe Abschnitt 3.2.1). Das implementierte Amin-Schema ermöglicht eine Abschätzung der Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen mit begrenztem Rechenaufwand. Dabei wird die Konzentration der durch die (HO·)-Oxidation gebildeten Aminoradikale berechnet und als konservative Abschätzung für die potenziellen Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen herangezogen. Für eine weitere Aufteilung der Aminoradikale in Nitramine, Nitrosamine und Imine sind Literaturdaten erforderlich. Für MEA kann diese Aufteilung beispielsweise anhand des NO_2:NO-Verhältnisses abgeschätzt werden (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Anwendbarkeit des Ansatzes auf andere Amine hängt somit wesentlich von der Verfügbarkeit entsprechender Literaturdaten ab.

Weiter ist das GRAMM/GRAL Modell frei verfügbar. Das an der TU Graz entwickelte Amin-Schema ist jedoch nicht in der öffentlich zugänglichen Version enthalten. Das Schema müsste daher entweder eigenständig implementiert oder die Dispersionsmodellierung für eine Anlage direkt bei der TU Graz beauftragt werden. Hinsichtlich der Rechenzeit ist GRAMM/GRAL als Modell mit mittlerem Rechenaufwand einzuordnen. Die Simulationen können auf einem leistungsfähigen Desktop-Rechner durchgeführt werden, sodass weder der Einsatz von Hochleistungsrechnern noch spezielles Know-how erforderlich ist.

Das Modell GRAMM/GRAL weist auch gewisse Limitationen auf, die bei der Anwendung zu berücksichtigen sind. So fehlt in der implementierten Amin-Chemie bislang die nächtliche Oxidation durch NO_3-Radikale. Weiter ist die Deposition mit Unsicherheiten behaftet, da die verwendeten Depositionsgeschwindigkeiten auf jenen von Ammoniak basieren, welche eine grosse Bandbreite aufweisen, beispielsweise abhängig davon, ob die Deposition über Land oder Wasser erfolgt (Schrader and Brümmer, 2014). Daher wird empfohlen, Sensitivitätsanalysen bezüglich der Depositionsparametrisierung durchzuführen. Eine vertiefte Betrachtung der Deposition ist auch deshalb relevant, weil sie eine Abschätzung der Einträge in Böden und Gewässer ermöglicht, die im vorliegenden Bericht nicht explizit behandelt wurden.

Eine weitere wesentliche Vereinfachung betrifft die Annahme einer räumlich homogenen OH-Radikalkonzentration. Insbesondere in der Abgasfahne, in der ausgeprägte OH-Radikal-Gradienten auftreten, kann dies zu einer unrealistischen Modellierung der Aminoradikalbildung führen. In

Quellnähe wird die OH-Konzentration unter der Annahme homogener Bedingungen eher überschätzt, in grösserer Distanz eher unterschätzt. Diese könnte zu einer Überschätzung von Nitraminen und Nitrosaminen in Quellnähe aber zu einer Unterschätzung in grösserer Distanz führen.

Ergänzende Studien mit hochauflösenden Strömungsmodellen könnten einen wichtigen Beitrag leisten, um die OH-Radikalverteilung und die damit verbundene Amin-Reaktivität besser zu verstehen. Zu diesem Zweck könnten beispielsweise Simulationen mit dem Modell MicroHH (Van Heerwaarden et al., 2017) durchgeführt werden. MicroHH ist ein hochauflösendes Large-Eddy-Simulationsmodell, das turbulente Strömungen in der Atmosphäre explizit auflöst. Das Modell wurde kürzlich um die Möglichkeit erweitert, chemische Prozesse zu simulieren, um Wechselwirkungen zwischen Turbulenz und Chemie in einer Abgasfahne realistisch abzubilden (Krol et al., 2024).

Insgesamt stellt GRAMM/GRAL mit der implementierten Amin-Chemie ein praxistaugliches Modell dar, das die definierten Mindestanforderungen weitgehend erfüllt. Ergebnisse aus Modellierungen mit GRAMM/GRAL sind jedoch unter Berücksichtigung der genannten Unsicherheiten zu interpretieren.

4.2.1. Ausdehnung des Modellgebiets

Die Wahl der Modellgebietsausdehnung hängt von der jeweiligen Fragestellung ab, insbesondere davon, ob die Zusatzbelastung in der Luft oder mögliche Einträge in Böden und Gewässer untersucht werden. Beispielsweise wurde in der Studie zur KVA Horgen mit einem GRAL-Modellgebiet von 28.1 km x 27 km gezeigt, dass eine Aminoradikal-Zusatzbelastung in der Luft oberhalb des Zielwertes hauptsächlich in der näheren Umgebung, d. h. innerhalb mehrerer hundert Meter, bis einiger Kilometer auftritt. Ein Modellgebiet, das einen Radius von 10-15 km um die Quelle herum einschliesst, scheint für diesen Anwendungsfall ausreichend. Soll zusätzlich zum Nahfeld auch der grossräumige Transport untersucht werden, könnten ergänzend regionale Chemie-Transportmodelle sinnvoll sein.

Falls mehrere CO_2-Abscheidungsanlagen oder andere relevante Emissionsquellen in räumlicher Nähe vorliegen, stellt sich zusätzlich die Frage nach möglichen Überlagerungen, wodurch lokal erhöhte Konzentrationen von Aminen und deren Reaktionsprodukte auftreten können. Für das in GRAMM/GRAL implementierte vereinfachte Amin-Chemieschema ist jedoch zu beachten, dass die Bildung von Nitraminen und Nitrosaminen über die Konzentration der Aminoradikale unter Annahme homogener OH-Radikalfelder abgeschätzt wird. Eine Überlagerung mehrerer Emissionsquellen führt im Modell daher nicht zu einer veränderten chemischen Reaktivität. Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten zur Abbildung mehrerer Quellen im Modellgebiet: Entweder werden separate Simulationen für die einzelnen Quellen durchgeführt und die resultierenden Zusatzbelastungen anschliessend überlagert, oder mehrere Quellen werden innerhalb einer gemeinsamen Simulation berücksichtigt, wobei das Modellgebiet entsprechend angepasst werden muss.

4.2.2. Erforderliche Parameter für GRAMM/GRAL-Simulationen

Für die Durchführung von Ausbreitungssimulationen mit GRAMM/GRAL sind verschiedene Eingangsparameter erforderlich, welche die chemischen Prozesse und Deposition für die Amine, sowie die Emissionsquelle beschreiben. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die wichtigsten Eingangsparameter für die Modellanwendung im Kontext von CO_2-Abscheidungsanlagen.

Tabelle 3: Übersicht der Eingangsparameter für die Beschreibung der Amin-Gasphasenchemie, Deposition und Emissionsquellen in GRAL.

Kategorie	Parameter	Einheit	Beschreibung
Amin-Gasphasenchemie			
	$k_1 = k_{1a} + k_{1b}$	Moleküle/(cm^3s)	Reaktionsrate für die Reaktion von Aminen mit OH-Radikalen (siehe Abbildung 1).
	Branching ratio = k_{1a} / (k_{1a} + k_{1b})	-	Verhältnis der Teilreaktionen gemäss Abbildung 1
	Globalstrahlung	W/m^2	Messwerte der Globalstrahlung in der näheren Umgebung zur Modulation der HO·-Konzentration.
Aminoradikalaufteilung (optional)			
	Verzweigungsverhältnisse der Aminoradikale (MEA: NO_x; NO_2:NO)	-	Literaturbasierte Verzweigungsverhältnisse der Aminoradikale zur Aufteilung auf Nitramine, Nitrosamine und Imine; für MEA basierend auf dem Jahresmittelwert der Stickoxide (NO_x = NO_2 + NO) in der Umgebung sowie dem NO_2:NO-Verhältnis nach (Nielsen & Wisthaler, 2025).
Deposition			
	v_D	m/s	Trockene Depositionsgeschwindkeit für Amine, Nitramine und Nitrosamine.
	c_w, α_w	-	Auswaschparameter für die nasse Deposition von Aminen, Nitraminen und Nitrosaminen (siehe GRAL-Dokumentation (Oettl et al., 2024)).
Emissionsquelle			
	Emissionen	mg/m^3	Direkte Emissionen von Aminen, Nitraminen und Nitrosaminen
	Kaminhöhe	m	Höhe der Emissionsquelle.

	Weitere Quellparameter für Fahnenüberhöhung (Durchmesser am Auslass, Abgasvolumenstrom, Abgastemperatur, Abgasgeschwindigkeit)	-	Parameter zur Berechnung der Fahnenüberhöhung (siehe GRAL-Dokumentation; (Oettl et al., 2024)).

Literatur

Nielsen, C. J., Herrmann, H., and Weller, C.: Atmospheric chemistry and environmental impact of the use of amines in carbon capture and storage (CCS), Chemical Society Reviews, 41, 6684–6704, 10.1039/C2CS35059A, 2012.

Onel, L., Blitz, M. A., Breen, J., Rickard, A. R., and Seakins, P. W.: Branching ratios for the reactions of OH with ethanol amines used in carbon capture and the potential impact on carcinogen formation in the emission plume from a carbon capture plant, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 25342–25353, 10.1039/C5CP04083C, 2015.

Nicovich, J. M., Mazumder, S., Laine, P. L., Wine, P. H., Tang, Y., Bunkan, A. J. C., and Nielsen, C. J.: An experimental and theoretical study of the gas phase kinetics of atomic chlorine reactions with CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$, and $(CH_3)_3N$, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 911–917, 10.1039/C4CP03801K, 2015.

Karl, M., Castell, N., Simpson, D., Solberg, S., Starrfelt, J., Svendby, T., . . . Wright, R. F.: Uncertainties in assessing the environmental impact of amine emissions from a CO_2 capture plant, Atmos. Chem. Phys., 14, 8533–8557, 10.5194/acp-14-8533-2014, 2014a.

Karl, M., Svendby, T., Walker, S. E., Velken, A. S., Castell, N., and Solberg, S.: Modelling atmospheric oxidation of 2-aminoethanol (MEA) emitted from post-combustion capture using WRF–Chem, Science of The Total Environment, 527-528, 185–202, 10.1016/j.scitotenv.2015.04.108, 2015.

Tang, Y., Hanrath, M., and Nielsen, C. J.: Do primary nitrosamines form and exist in the gas phase? A computational study of CH_3NHNO and $(CH_3)_2NNO$, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 16365, 10.1039/c2cp42219k, 2012.

Hazell-Marshall, C. and Nielsen, C.: Carbon Capture Chemistry Parameters, N-Amines Chemistry, CCSA, Position Paper, 2023.

Wang, L., Lal, V., Khalizov, A. F., and Zhang, R.: Heterogeneous Chemistry of Alkylamines with Sulfuric Acid: Implications for Atmospheric Formation of Alkylaminium Sulfates, Environmental Science & Technology, 44, 2461–2465, 10.1021/es9036868, 2010.

Sander, R.: Compilation of Henry's law constants (version 5.0.0) for water as solvent, Atmospheric Chemistry and Physics, 23, 10901–12440, 10.5194/acp-23-10901-2023, 2023.

Ge, X., Wexler, A. S., and Clegg, S. L.: Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning, Atmos. Environ., 45, 561–577, 10.1016/j.atmosenv.2010.10.013, 2011.

Helgesen, L. I. and Gjernes, E.: A Way of Qualifying Amine Based Capture Technologies with Respect to Health and Environmental Properties, Energy Procedia, 86, 239–251, 10.1016/j.egypro.2016.01.025, 2016.

Wesely, M. L.: Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models, Atmospheric Environment (1967), 23, 1293–1304, 10.1016/0004-6981(89)90153-4, 1989.

Rochelle, G. T.: Air pollution impacts of amine scrubbing for CO2 capture, Carbon Capture Science & Technology, 11, 100192, https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100192, 2024.

Silva, E. F. D., Hoff, K. A., and Booth, A.: Emissions from CO_2 capture plants; an overview, Energy Procedia, 37, 784–790, 10.1016/j.egypro.2013.05.168, 2013.

Morken, A. K., Nenseter, B., Pedersen, S., Chhaganlal, M., Feste, J. K., Tyborgnes, R. B., . . . Hamborg, E. S.: Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO_2 Technology Centre Mongstad, Energy Procedia, 63, 6023–6038, 10.1016/j.egypro.2014.11.636, 2014.

Morken, A. K., Pedersen, S., Kleppe, E. R., Wisthaler, A., Vernstad, K., Ullestad, Ø., . . . Hamborg, E. S.: Degradation and Emission Results of Amine Plant Operations from MEA Testing at the CO_2 Technology Centre Mongstad, Energy Procedia, 114, 1245–1262, 10.1016/j.egypro.2017.03.1379, 2017.

Languille, B., Drageset, A., Brinchmann, E., Benquet, C., Ullestad, Ø., Aronson, M., . . . Wisthaler, A.: Atmospheric Emissions of Amino-Methyl-Propanol, Piperazine and Their Degradation Products During the 2019-20 ALIGN-CCUS Campaign at the Technology Centre Mongstad, SSRN Electronic Journal, 10.2139/ssrn.3812139, 2021.

Jensen, E. H., Rahbek, P. V., Jensen, S., Kappel, J., Jørsboe, J. K., Løge, I. A., . . . Fosbøl, P. L.: Demonstration-scale CO2 capture and liquefaction at the Amager Bakke waste-to-energy facility with monoethanolamine, Part one: Efficiency, CO2 purity, and emission control, Chemical Engineering Journal, 524, 167465, https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.167465, 2025.

Snoun, H., Krichen, M., and Chérif, H.: A comprehensive review of Gaussian atmospheric dispersion models: current usage and future perspectives, Euro-Mediterr J Environ Integr, 8, 219–242, 10.1007/s41207-023-00354-6, 2023.

Cimorelli, A. J., Perry, S. G., Venkatram, A., Weil, J. C., Paine, R. J., Wilson, R. B., . . . Brode, R. W.: AERMOD: A Dispersion Model for Industrial Source Applications. Part I: General Model Formulation and Boundary Layer Characterization, Journal of Applied Meteorology, 44, 682–693, 10.1175/JAM2227.1, 2005.

Scire, J. S., Strimaitis, D. G., and Yamartino, R. J.: A user's guide for the CALPUFF dispersion model, Earth Tech, Inc, 521, 1–521, 2000.

Carruthers, D. J., Holroyd, R. J., Hunt, J. C. R., Weng, W. S., Robins, A. G., Apsley, D. D., . . . Smith, F. B.: UK-ADMS: A new approach to modelling dispersion in the earth's atmospheric boundary layer, Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 52, 139–153, https://doi.org/10.1016/0167-6105(94)90044-2, 1994.

Price, C., Carruthers, D., and Jinks, D.: Improving Post-Combustion Carbon Capture Air Quality Risk Assessment Techniques, CERC (Cambridge Environmental Research Consultants)FM1384/R6/24, 2024.

Aqmau: AQMAU recommendations for the assessment and regulation of impacts to air quality from amine-based post-combustion carbon capture plants, Air Quality Modelling & Assessment Unit (AQMAU)AQMAU-C2025-RP01, 2021.

Cerc: NOx chemistry in ADMS 6, 2023.

Brunner, D.: Atmospheric Chemistry in Lagrangian Models-Overview, in: Geophysical Monograph Series, edited by: Lin, J., Brunner, D., Gerbig, C., Stohl, A., Luhar, A., and Webley, P., American Geophysical Union, Washington, D. C., 224–234, 10.1029/2012GM001431, 2013.

Collins, W. J., Stevenson, D. S., Johnson, C. E., and Derwent, R. G.: Tropospheric Ozone in a Global-Scale Three-Dimensional Lagrangian Model and Its Response to NOX Emission Controls, Journal of Atmospheric Chemistry, 26, 223–274, 10.1023/A:1005836531979, 1997.

Langner, C. and Klemm, O.: A Comparison of Model Performance between AERMOD and AUSTAL2000, Journal of the Air & Waste Management Association, 61, 640–646, 10.3155/1047-3289.61.6.640, 2011.

Hanfland, R., Pattantyús-Ábrahám, M., Richter, C., Brunner, D., and Voigt, C.: The Lagrangian Atmospheric Radionuclide Transport Model (ARTM) — development, description and sensitivity analysis, Air Quality, Atmosphere & Health, 17, 1235–1252, 10.1007/s11869-022-01188-x, 2024.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D., and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, Bulletin of the American Meteorological Society, 96, 2059–2077, 10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P., and Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, Atmos. Chem. Phys., 5, 2461–2474, 10.5194/acp-5-2461-2005, 2005.

Lin, J. C., Gerbig, C., Wofsy, S. C., Andrews, A. E., Daube, B. C., Davis, K. J., and Grainger, C. A.: A near-field tool for simulating the upstream influence of atmospheric observations: The Stochastic Time-Inverted Lagrangian Transport (STILT) model, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108, 10.1029/2002jd003161, 2003.

Oettl, D., Kuntner, M., and Hofstadler, R.: Documentation of the Lagrangian Particle Model GRAL (Graz Lagrangian Model) Version 24.11, 2024.

Oettl, D.: Documentation of the prognostic mesoscale model GRAMM (Graz Mesoscale Model) Version 20.01, Amt der Stmk. LR, Graz, Österreich, 2020.

Uhrner, U.: Entwicklung eines Modells zur Dispersionsmodellierung von Aminen und deren Zersetzungsprodukten aus der CO2-Abscheidung in Gelände mit komplexer Topografie, Institut für Thermodynamik und Nachhaltige Antriebssysteme, Technische Universität Graz. Erstellt im Auftrag des ZAR CO2-KompetenzzentrumsI-26/24/UUh V&U Inst_23/019/639, 2025a.

Uhrner, U.: Umweltbeurteilung von Aminen und deren Zersetzungsprodukte aus der CO2-Abscheidung am Standort KVA Horgen, Institut für Thermodynamik und Nachhaltige Antriebssysteme, Technische Universität Graz. Erstellt im Auftrag der KVA Horgen., Graz, ÖsterreichI-05/25/UUh V&U Inst_24/018/638, 2025b.

Uhrner, U.: Umweltbeurteilung von Aminen und deren Zersetzungsprodukte aus der CO2-Abscheidung am Standort KVA Linth, Institut für Thermodynamik und Nachhaltige Antriebssysteme, Technische Universität

Graz. Erstellt im Auftrag des ZAR CO2 Kompetenzzentrum KVA Linth, Graz, ÖsterreichI-29/25/UUh V&U Inst_24/019/1631, 2026.

Nielsen, C. J. and Wisthaler, A.: In-depth evaluation of the study titled "Entwicklung eines Modells zur Dispersionsmodellierung von Aminen und deren Zersetzungsprodukten aus der CO2-Abscheidung in Gelände mit komplexer Topografie" (Bericht Nr. I-26/24/UUh V&U Inst_23/019/639 vom 29.01.2025), Oslo, Expert Review, 2025.

Krol, M., van Stratum, B., Anglou, I., and Boersma, K. F.: Evaluating NOx stack plume emissions using a high-resolution atmospheric chemistry model and satellite-derived NO2 columns, Atmos. Chem. Phys., 24, 8243–8262, 10.5194/acp-24-8243-2024, 2024.

Bey, I., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Logan, J. A., Field, B. D., Fiore, A. M., . . . Schultz, M. G.: Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 106, 23073–23095, 10.1029/2001JD000807, 2001.

Manders, A. M. M., Builtjes, P. J. H., Curier, L., Denier Van Der Gon, H. A. C., Hendriks, C., Jonkers, S., . . . Schaap, M.: Curriculum vitae of the LOTOS–EUROS (v2.0) chemistry transport model, Geosci Model Dev, 10, 4145–4173, 10.5194/gmd-10-4145-2017, 2017.

Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., . . . Meleux, F.: CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling, Geosci Model Dev, 10, 2397–2423, 10.5194/gmd-10-2397-2017, 2017.

Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L. D., Fagerli, H., . . . Wind, P.: The EMEP MSC-W chemical transport model – technical description, Atmospheric Chemistry and Physics, 12, 7825–7865, 10.5194/acp-12-7825-2012, 2012.

Hoshyaripour, G. A., Baer, A., Bierbauer, S., Bruckert, J., Brunner, D., Foerstner, J., . . . Hoose, C.: The Atmospheric Composition Component of the ICON modeling framework: ICON-ART version 2025.04, EGUsphere, 2025, 1–54, 10.5194/egusphere-2025-3400, 2025.

Rieger, D., Bangert, M., Bischoff-Gauss, I., Förstner, J., Lundgren, K., Reinert, D., . . . Vogel, B.: ICON–ART 1.0 – a new online-coupled model system from the global to regional scale, Geosci. Model Dev., 8, 1659–1676, 10.5194/gmd-8-1659-2015, 2015.

Skamarock, W., Klemp, J., Dudhia, J., Gill, D., Barker, D., Wang, W., . . . Duda, M.: A Description of the Advanced Research WRF Version 3, NSF National Center for Atmospheric Research, 1002–KB, 10.5065/D68S4MVH, 2008.

Karl, M., Castell, N., Simpson, D., Solberg, S., Starrfelt, J., Svendby, T., . . . Wright, R. F.: Uncertainties in assessing the environmental impact of amine emissions from a CO₂ capture plant, Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 8533–8557, 10.5194/acp-14-8533-2014, 2014b.

Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., McKeen, S. A., Frost, G., Skamarock, W. C., and Eder, B.: Fully coupled "online" chemistry within the WRF model, Atmos. Environ., 39, 6957–6975, DOI 10.1016/j.atmosenv.2005.04.027, 2005.

Schrader, F. and Brümmer, C.: Land Use Specific Ammonia Deposition Velocities: a Review of Recent Studies (2004–2013), Water, Air, & Soil Pollution, 225, 2114, 10.1007/s11270-014-2114-7, 2014.

van Heerwaarden, C. C., van Stratum, B. J. H., Heus, T., Gibbs, J. A., Fedorovich, E., and Mellado, J. P.: MicroHH 1.0: a computational fluid dynamics code for direct numerical simulation and large-eddy simulation of atmospheric boundary layer flows, Geosci. Model Dev., 10, 3145–3165, 10.5194/gmd-10-3145-2017, 2017.